

云南褐煤掺混城市污泥共水热产物 理化特性研究

许超,刘猛*,段钰锋,李建

(东南大学能源热转换及其过程测控教育部重点实验室,江苏南京210096)

摘要:研究了云南褐煤和城市污泥共水热改性后的产物,分析了城市污泥掺混量对固体产物、液体产物、气体产物的理化特性的影响,探讨了在共水热改性过程中,污泥掺混量对云南褐煤的作用机制。结果表明,云南褐煤和城市污泥在共水热改性过程中有协同碳化作用;随着污泥掺混量的增加,两者混合物发生明显的脱水、脱羧及芳香化反应;当污泥掺混量为10%和30%时,芳香C的比例显著增加,芳香化反应程度更加剧烈,尤其当污泥掺混量为10%时,固体产物芳香C比例及芳香化程度最高。气相色谱分析(GC-MS)结果表明,随着污泥掺混量的增加,液体产物中杂环类有机物含量呈增加的趋势,酚类有机物呈减少的趋势。固液气三相产物碳含量分布结果表明,至少80%碳封存于固体产物中,可以实现最大程度的碳封存。

关键词:污泥掺混量;共水热;固体、液体、气体产物特性;碳含量分布

中图分类号:TK16

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)01-0171-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.01.041

Physical and chemical properties of co-hydrothermal carbonization products from Yunnan lignite blended with municipal sewage sludge

XU Chao, LIU Meng*, DUAN Yu-feng, LI Jian

(Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: The co-hydrothermal carbonization products from the Yunnan lignite blended with different proportion of sewage sludge are studied. The effects of different proportion of sewage sludge on the physical and chemical properties of solid, liquid and gaseous co-hydrothermal products are analyzed. The mechanism of the co-hydrothermal carbonization process from Yunnan lignite blended with sewage sludge is elucidated. The results show that the synergistic carbonation of lignite and municipal sludge in the process of co-hydrothermal modification is observed. With the increase of the amount of sludge, the mixture has obvious dehydration, decarboxylation and aromatization reaction. When the sludge proportion is 10% and 30%, aromatic C ratio is significantly increased and the degree of aromatization reaction is more intense. Especially, when the mixture proportion is 10%, the solid products contain the highest aromatic C ratio and aromaticity. The GC-MS indicates that with the increase of the proportion of sewage sludge, the content of heterocyclic organic matter in the liquid products shows a increasing trend and phenol organic matters have a decreasing trend. The carbon distribution of solid, liquid and gaseous products manifested more than 80% of carbon is sequestered in solid products, achieving the highest extent of carbon sequestration.

Key words: mixture proportion of sewage sludge; co-hydrothermal carbonization technology; properties of solid, liquid and gaseous products; distribution of carbon content

随着社会经济的发展和人们环保意识的提高,污泥传统处理方法的弊端逐渐显露。有关学者提出污泥燃料化的处理方法,其工艺及燃料燃烧性能的研究已成为污泥处理领域的前沿研究热点^[1-2]。污泥水热碳化技术不但能够有效解决其他热转化技术(如气化、热解)中原料的脱水与干燥问题,而且能够分解大量的有机物和无机物,脱除污泥中污染物。然而,国内城市污泥的干基热值普遍较低,即使经过

水热碳化处理,得到固产物的热值还是偏低,因此可以考虑寻找增加污泥水热碳化热值的含碳原料,成为污泥水热碳化制备高热值固体燃料及资源化应用亟待解决的重要基础问题。

褐煤是一种水分和挥发分含量均较高(质量分数>40%),热值低、灰熔点低、可磨性指数低的低阶劣质煤,在工业应用过程中存在很多问题。许多学者研究发现^[3-4],水热处理可以很大程度上降低

收稿日期:2016-06-28;修回日期:2016-11-07

基金项目:国家自然科学基金项目(51206028);国家重点基础研究发展计划项目(973计划)(2010CB227001);中国博士后科学基金面上及特别资助项目(2012M520971,2013T60491)

作者简介:许超(1991-),男,硕士生;刘猛(1983-),男,博士,讲师,主要从事固废资源化利用,通讯联系人,025-83795652,lmubear@163.com。

褐煤的含水率,减少二次吸收率,同时也能够显著提高褐煤的热值,有利于下一步的资源化利用。有关学者提出将低阶褐煤与生物质掺混共水热碳化处理制备燃料,一方面可以利用水热碳化技术的优点,进一步提高混合物的热值,降低含水率;另一方面也可以实现生物质的资源化利用。Nonaka 等^[5]研究了低阶褐煤与生物质共水热碳化反应特性,发现生物质的加入促进了褐煤中有机大分子与生物质中有机物进行聚合反应增加水热碳产率。Thapa 等^[6]研究发现,将褐煤掺入到污泥中进行化学调制和压滤脱水,在相同条件下可以显著降低污泥的含水率,提高热值。然而,目前对褐煤水热处理的研究较多,而对褐煤与污泥共水热碳化过程中机理研究还未见相关报道。

本文中以城市污泥与云南褐煤为研究对象,借助 FTIR、¹³CNMR(核磁共振)、GC-MS 等手段,考察了水热碳化过程中城市污泥掺混量对云南褐煤的提质产物,其中包括固、液、气体产物的理化特性的影响,探讨了污泥褐煤混合物在水热过程中作用机制,为工业上运用污泥与褐煤共水热制备燃料技术提供了理论基础。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验中采用的褐煤为云南小龙潭褐煤(YNC),经磨碎、筛分后,用 60 目的筛子将煤样颗粒筛选至 250 μm 以下,城市污泥(MSS)取自某市污水处理厂的脱水污泥,初始含水率为 82.7%,为保证初始污泥的含水率和成分不发生明显变化,将其在低温下冷藏。

1.2 水热脱水提质实验

本试验是在有效容积为 1 L,设计压力 22.0 MPa,设计温度为 350℃ 的快开型反应釜中进行的,反应釜的结构示意如图 1 所示。实验过程中,首先将城市污泥与破碎后的云南褐煤按照质量比分别为 0:10、1:9、3:7、5:5、7:3、10:0 混合均匀。然后将混合原料与去离子水以 1:3(原料干基/水)的比例加入反应釜内,关闭反应釜并拧紧螺栓,通入 2 MPa 氮气进行气密性检测,控制反应釜内的搅拌器转速为 700 r/min,反应釜终温设为 300℃,反应时间为 1 h,反应结束后通入冷却水使其迅速降至常温,取出固液两相产物至布氏漏斗中,用循环真空泵抽吸过滤,将过滤后的固体样品放入恒温恒湿箱中 25℃、65% 湿度下至恒重,后放入密封袋中保存,液体样品放入

试剂瓶中低温保存,其中得到的固液气三相产物分别按照污泥:褐煤(质量比)-反应温度格式标记为 0:10-300℃、1:9-300℃、3:7-300℃、5:5-300℃、7:3-300℃、10:0-300℃。

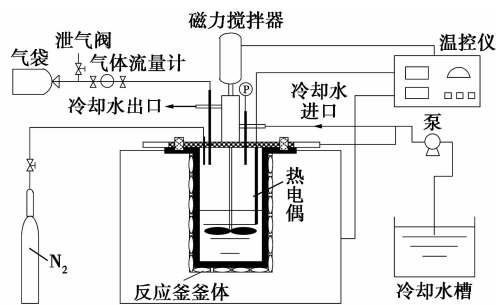


图 1 反应釜的结构示意图

1.3 分析与测试

固体产物分别进行 FTIR、¹³CNMR 分析测试。其中,测试所用的 FTIR 为德国 BRUKER 生产的 VECTOR22 型光谱仪,波数范围 400 ~ 4 000 cm⁻¹,分辨率优于 1 cm⁻¹,信噪比为 3 000:1;¹³CNMR 采用瑞士 BRUKER 公司生产的 AVANCE III 400 MHz 宽腔固体核磁共振谱仪。液体产物的有机质采用 Agilent 7890A 5975C 气相色谱-质谱仪(GC-MS)联用仪测定。气体产物的主要成分及含量通过气相色谱仪测定。

2 实验结果与讨论

2.1 提质固体产物

2.1.1 固体产物的元素分析与工业分析

云南褐煤掺混城市污泥共水热后固体产物工业分析和元素分析如表 1 所示。固体产物中氧含量随着城市污泥掺混量的增加而逐渐降低,主要是因为城市污泥的活性相对较高,在水热处理过程中发生的脱水脱羧反应程度更剧烈。另外,随着城市污泥掺混量的增加,固体产物的 H/C 原子个数比逐渐升高,主要是由于相比云南褐煤,城市污泥中 H 的相对含量较高;而 O/C 原子个数比显著下降,这一点主要是由于两者在提质过程中发生了脱羧及还原反应。随着城市污泥掺混量的增加,固体产物中灰分含量逐渐增加,固定碳含量逐渐减少,这一点主要是因为城市污泥自身的含碳量较低,灰分含量很高,因此,固体产物的高位发热量 HHV 会呈现一个下降的趋势,但是从表 2 中可以看出相比理论发热量 HHV_(m),水热后固体产物的发热量在一定程度上会增加,说明了在水热处理过程中,城市污泥与云南褐煤存在协同碳化作用。

表1 城市污泥掺混低阶褐煤共水热后固体产物工业分析和元素分析

样品	工业分析(质量分数)/%				元素分析(质量分数)/%					HHV/ (MJ·kg ⁻¹)	H/C	O/C
	M _{ar}	A	V	FC	C	H	N	S	O			
MSS	8.41	57.30	38.81	3.89	20.89	4.15	3.82	1.08	12.76	9.75	2.38	0.46
YNC	19.16	20.41	43.95	35.64	53.41	3.37	1.15	1.70	19.95	20.28	0.76	0.28
0:10-300℃	9.76	22.63	39.41	37.95	54.55	4.09	1.62	0.91	16.20	21.80	0.90	0.22
1:9-300℃	9.34	25.14	39.21	35.65	52.94	4.45	1.80	0.93	14.76	21.75	1.01	0.21
3:7-300℃	5.66	31.68	36.55	31.78	49.16	4.33	2.23	0.93	11.67	20.48	1.06	0.18
5:5-300℃	3.29	40.28	35.69	24.03	42.90	4.07	2.35	0.97	9.44	18.03	1.14	0.17
7:3-300℃	2.44	48.23	33.36	18.42	37.17	3.87	2.30	0.86	7.57	15.82	1.25	0.15
10:0-300℃	1.66	62.08	30.58	7.33	26.02	3.44	2.01	0.70	5.75	11.30	1.59	0.17

注:HHV = 0.349C + 1.1783H + 0.1005S - 0.1034O - 0.0015N - 0.0211A(均为干基含量)^[8]。

表2 不同污泥掺混量下,提质固产物的 HHV

及理论 HHV_(m) MJ/kg

样品	HHV _(m)	HHV
1:9-300℃	20.748	21.751
3:7-300℃	18.647	20.476
5:5-300℃	16.547	18.033
7:3-300℃	14.446	15.817

注:HHV_(m) = αHHV(10:0-300℃) + (1-α)HHV(0:10-300℃), α为污泥掺混百分比^[7]。

2.1.2 固体产物官能团的衍化

FTIR 被广泛应用于有机质的基团分析中,表3为 FTIR 谱带/吸收峰对应的特征基团,图2为不同污泥掺混量下,固体产物的红外光谱图^[9-10]。

表3 FTIR 谱带/吸收峰与特征基团之间的关系

序号	谱带/cm ⁻¹	基团
1	3300 ~ 3700	羟基或羧基基团中—OH 的伸缩振动
2	2800 ~ 2975	脂肪碳—CH _x 的伸缩振动
3	1605	酰胺官能团或羧基官能团中—C=O 的伸缩振动
4	1442	—C(CH ₃) ₂ 中 C—C 骨架振动
5	1091 ~ 1031	脂肪族中—C—O—R 和醇类—C—O 的伸缩振动
6	878	芳香族中—CH 的面外变形

从图2中可以看到,随着污泥掺混量的增加,固体产物在 3408 cm⁻¹ 处的光谱吸收峰的强度明显减弱,这主要是因为污泥褐煤混合物在提质过程中大量的水分被脱除^[11];1605 cm⁻¹ 处的相对光谱吸收强度表现出先增强后减弱的趋势,表明了污泥与褐

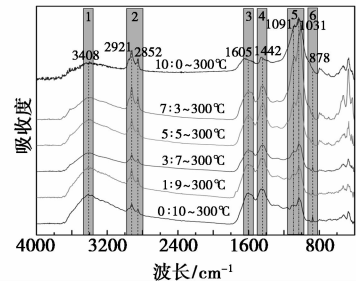


图2 不同污泥掺混量下,固体产物红外光谱的变化规律

煤共水热过程中发生了脱羧反应,而且随着污泥掺混量的增加,脱羧反应的程度也发生了变化;1442 cm⁻¹ 处的相对光谱吸收强度先增强后减弱,在污泥掺混量为 50% 时吸收峰的强度最强,这主要与污泥中蛋白质、氨基酸的含量较高有关;在 1091 cm⁻¹ 和 1031 cm⁻¹ 附近光谱吸收峰的强度逐渐增强,这与污泥中脂肪族和醇类有机化合物的含量相对较高有关;当污泥掺混量超过 50% 后,878 cm⁻¹ 处吸收峰的强度显著减弱,主要是因为污泥中芳香族化合物的含量相对较低。而固体产物在 2921 cm⁻¹ 和 2852 cm⁻¹ 的峰值变化不明显。

2.1.3 ¹³CNMR

¹³CNMR 波谱通常用于分析不同化学位移(0 ~ 230)处对应的官能团的变化规律。表4为不同掺混量下,固体产物中含碳官能团的分布规律。

从表4中可以看出,随着污泥掺混量的增加,固体产物中烷氧基 C 的比例减少的速率最快,表明了烷氧基 C 比较活泼,更易分解,且羧基 C、羰基 C 等含氧官能团的相对含量显著降低,这与提质固产物元素分析中氧含量显著降低的结果是一致的。城市污泥与云南褐煤在经过单独水热处理后,芳香 C 的

表 4 不同掺混量下固体产物中含碳官能团的分布 (占总有机 C 的比例) 规律

样品	烷基 C		烷氧基 C		芳香 C		羧基 C		羰基 C	
	(0~50)	(50~90)	(90~165)	(165~185)	(185~220)	脂化度	芳香度			
MSS	43.35	30.53	8.88	14.53	2.71	82.99	17.01			
YNC	32.85	8.20	45.82	7.01	6.11	47.26	52.74			
0:10-300℃	34.38	1.54	52.67	5.95	5.47	40.54	59.46			
1:9-300℃	34.31	1.53	55.22	5.37	3.57	39.35	60.65			
3:7-300℃	37.31	1.38	53.42	4.92	2.97	42.01	57.99			
5:5-300℃	37.52	1.97	51.56	5.46	3.49	43.37	56.63			
7:3-300℃	43.37	1.43	48.20	4.53	2.46	48.17	51.83			
10:0-300℃	53.25	0.39	37.88	6.11	2.37	58.61	41.39			

注:脂化度 (%) = C% (0 ~ 90) / C% (0 ~ 165); 芳香度 = C% (90 ~ 165) / C% (0 ~ 165)。

比例分别由 8.88%、45.82% 增加到 37.88%、52.67%, 说明其中发生了芳香化反应, 导致固体产物芳香度显著增加^[12-13], 当污泥掺混量为 10% 和 30% 时, 芳香 C 的比例不降反增, 尤其掺混量为 10% 下得到固产物中芳香 C 的比例是最大的, 这一点说明了污泥与褐煤共水热过程中, 发生了更加明显的芳香化, 进一步说明了污泥与褐煤在共水热过程中存在协同碳化作用。另外, 提质固产物的芳香化程度与其芳香 C 比例的变化规律一致, 呈现先增加后降低的趋势, 尤其是污泥掺混量为 10% 时, 固体产物的芳香化程度最高。

2.2 液体产物

表 5 为不同污泥掺混量下, 液体产物中有机组分的质量分数。由于液体中有机组分种类较多, 为了便于对比分析, 将其分为酚类、酸类、酮类、杂环类、醛类、胺类、酯类、醇类、烷烃类及其他, 共 10 大类。从表 5 中可以看出, 污泥与褐煤共水热后液体产物中有机物的种类较多, 各类有机物之间的相互反应也比较复杂。液体产物中有机物有一部分来自于原始污泥中水溶性组分, 一部分来自于污泥褐煤中活性相对较高的大分子有机物的水解。随着污泥掺混量的增加, 液体产物中杂环类有机物含量呈增加的趋势, 酚类有机物呈减少的趋势, 这主要是由于污泥中蛋白质的含量较高, 并且原始污泥中胺类有机物的相对含量也较高, 在水热反应过程中蛋白质水解, 发生脱氨基反应和 Maillard 反应^[14-15], 使得液体产物中二酮哌嗪、吡啶、吡咯等含氮杂环有机物的相对含量增加, 这与固体产物中氮含量的减少和

废液中氮含量的增加相一致。

表 5 不同污泥掺混量下, 液体产物中有机组分质量分数

样品						%
	酚类	酸类	酮类	醇类	醛类	
MSS	0.526	1.362	1.160	0.000	54.420	
0:10-300℃	74.234	0.000	0.000	0.000	0.000	
1:9-300℃	77.248	0.193	13.397	0.000	0.000	
3:7-300℃	30.959	0.000	14.789	0.702	0.090	
5:5-300℃	20.427	0.151	13.966	0.000	0.000	
7:3-300℃	17.149	0.000	18.243	0.000	0.000	
10:0-300℃	8.198	0.000	14.459	0.000	0.000	

样品						%
	胺类	酯类	杂环类	烷烃类	其他	
MSS	32.722	5.098	0.704	0.000	4.009	
0:10-300℃	0.379	6.932	2.371	13.490	2.593	
1:9-300℃	0.216	0.525	6.304	0.517	1.600	
3:7-300℃	4.385	0.267	42.492	0.000	6.315	
5:5-300℃	19.884	10.156	31.733	0.000	3.683	
7:3-300℃	5.783	9.181	48.207	0.000	1.437	
10:0-300℃	11.960	1.359	53.310	0.000	10.714	

2.3 气体产物

表 6 为不同污泥掺混量下, 气体产物的组分及产量。从表 6 中可以看出, 随着污泥掺混量的增加, 污泥与褐煤共水热过程中的气体量也逐渐增加, 尤其 CO₂ 的产量最为明显, 这主要是由于污泥中含有较多的活性组分, 在水热过程中的脱羧反应也比较明显, 导致原料中的氧以 CO₂ 的形式释放出来, 这与水热提质得到的固体产物中氧含量显著降低结果一致。另外, 随着污泥掺混量的增加, 气体产物中 H₂ 和 CH₄ 的含量也有所增加, 这可能是由于污泥中重金属的催化作用^[16] 导致脱氢反应程度加剧, 使得一部分大分子碳氢化合物分解释放出 H₂ 和 CH₄。

表 6 在不同污泥掺混量下, 气体的组分及产量 mmol

样品	CO ₂	CH ₄	CO	H ₂
0:10-300℃	101.561	3.354	4.030	14.921
1:9-300℃	76.351	1.464	4.835	14.025
3:7-300℃	110.155	3.273	5.472	6.784
5:5-300℃	96.702	6.543	8.756	6.076
7:3-300℃	160.157	7.531	2.301	12.054
10:0-300℃	167.767	3.785	7.363	24.091

2.4 固液气三相产物碳含量分布的变化

原料在水热过程中会发生水解、脱羧、芳香化等

一系列反应,造成原料损耗以及相间的转化,其中原料中碳含量重新分布是至关重要的^[17]。表7为不同污泥掺混量下,固液气三相产物中碳含量的分布规律,其中固体产物及气体产物中碳含量分别通过元素分析、工业分析、FTIR进行测定,液体产物中碳含量通过差减法获得。

表7 不同污泥掺混量下,固液气三相产物中

碳质量分数的分布

%

样品	固体产物	液体产物	气体产物
0:10-300℃	89.618	9.351	1.030
1:9-300℃	87.501	11.564	0.935
3:7-300℃	85.155	13.073	1.772
5:5-300℃	85.702	11.507	2.791
7:3-300℃	79.152	14.527	6.321
10:0-300℃	67.797	25.807	6.396

表7表明,云南褐煤掺混城市污泥共水热后仍然有80%以上的碳保留在固体产物中,气体产物中碳含量不超过10%,且随着污泥掺混量的增加,气体产物中碳含量逐渐增加,这主要是由于污泥的活性较高,但是固体产物中的碳产量仍然保持在80%以上,这在一定程度上可以说明污泥及褐煤混合物在经过水热处理后,碳含量很大程度上封存在固体产物中,可以同时实现污泥的减量化以及固体产物的燃料化。

3 结论

通过低阶褐煤掺混城市污泥进行水热改性实验,借助FTIR、¹³CNMR、GC-MS等手段,对最终得到的固液气三相产物进行分析测试,得到如下结论:随着城市污泥掺混量的增加,城市污泥与褐煤在水热改性过程中会有协同碳化作用;当污泥掺混量为10%时,提质固体产物芳香C比例及芳香化程度最高;城市污泥与褐煤中碳含量在经过水热改性后,碳含量80%以上封存在固体产物中,可以同时实现城市污泥的减量化以及进一步提高固体产物的热值。

参考文献

[1] Leckner B, Amand L E, Lucke K, *et al.* Gaseous emissions from co-combustion of sewage sludge and coal/wood in a fluidized bed[J]. *Fuel*, 2004, 83(4/5): 477-486.

[2] Namioka T, Morohashi Y, Yamane R, *et al.* Hydrothermal treatment of dewatered sewage sludge cake for solid fuel production[J]. *Jour-*

nal of Environment and Engineering, 2009, 4(1): 68-77.

- [3] Mursito A T, Hirajima T, Sasaki K, *et al.* The effect of hydrothermal dewatering of Pontianak tropical peat on organics in wastewater and gaseous products[J]. *Fuel*, 2010, 89(12): 3934-3942.
- [4] Mursito A T, Hirajima T, Sasaki K. Upgrading and dewatering of raw tropical peat by hydrothermal treatment[J]. *Fuel*, 2010, 89(3): 635-641.
- [5] Nonaka M, Hirajima T, Sasaki K. Upgrading of low rank coal and woody biomass mixture by hydrothermal treatment[J]. *Fuel*, 2011, 90(8): 2578-2584.
- [6] Thapa K B, Qi Y, Hoadley A F A. Interaction of polyelectrolyte with digested sewage sludge and lignite in sludge dewatering[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 334(1/2/3): 66-73.
- [7] 王定美, 王跃强, 余震, 等. 污泥与稻秆共热解对生物炭中碳氮固定的协同作用[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(7): 2202-2209.
- [8] Channiwal S A, Parikh P P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels[J]. *Fuel*, 2002, 81: 1051-1063.
- [9] Eifels L, Zamama M, Eiasli A, *et al.* Assessment of biotransformation of organic matter during co-composting of sewage sludge-lignocellulosic waste by chemical, FTIR analyses, and phytotoxicity tests[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2014, 87: 128-137.
- [10] Gasco G, Cueto M J, Mendez A. The effect of acid treatment on the pyrolysis behavior of sewage sludge[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, 80: 496-501.
- [11] Liu Z, Zhang F, Wu J. Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment[J]. *Fuel*, 2010, 89(2): 510-514.
- [12] Funke A, Ziegler F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering[J]. *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr*, 2010, 4: 160-177.
- [13] Zhang J H, Lin Q M, Zhao X R. The hydrochar characters of municipal sewage sludge under different hydrothermal temperatures and durations[J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2014, 13(3): 471-482.
- [14] Yan J, Bai Z, Bai J, *et al.* Effects of organic solvent treatment on the chemical structure and pyrolysis reactivity of brown coal[J]. *Fuel*, 2014, 128: 9-45.
- [15] Andrea Kruse, Axel Funke, Maria-Magdalena Titirici. Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials[J]. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2013, 17(3): 515-521.
- [16] 杨继, 杨柳, 卢岚, 等. 热重-固相微萃取/气相色谱-质谱联用研究葡萄糖/天冬酰胺模拟体系非水相 Maillard 反应[J]. *分析测试学报*, 2011, 30(3): 233-241.
- [17] 姬爱民, 崔岩, 马劲红, 等. 污泥热处理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2014. ■