

高湿污泥与生物质的共热解实验研究

万龙¹, 朱跃钊², 高英¹, 朱锦娇², 朱广阔²

(1. 南京工业大学能源科学与工程学院, 江苏南京211800; 2. 南京工业大学机械与动力工程学院, 江苏南京211800)

摘要:以生活污水(含水率79%)与生物质(含水率12.87%)的混合物为原料, 进行共热解气化的研究。采用热分析仪对混合试样热解特性进行表征, 同时在移动床反应器中考察温度和掺混比对热解的影响。此外, 还采用电感耦合等离子体-原子光谱法(ICP-AES)对热解前后重金属含量的变化进行分析。热分析结果表明: 在有机物分解和碳化阶段, 松木屑的掺入对污泥热解温度的影响较小, 但可提高污泥的热解速率。污泥与生物质的共热解实验结果表明: 随着温度的升高, 气体产率明显增大, 可燃气体中H₂的体积分数增大, 从25.39%增加到49.06%, 说明高温有利于H₂的生成。为了获得较好的产气效果, 污泥的掺混比应为40%~60%。ICP-AES分析结果表明: 热解过后重金属主要固定在固体产物中, 固体产物中重金属含量满足农用标准。

随着污水处理量的与日俱增, 污泥作为污水处理的副产品, 其产量也在迅速增长。未经处理的污泥会产生二次污染, 对生态和环境有破坏。目前, 国内对污泥的处理方式有填埋、堆肥、焚烧和建材利用等^[1-3]。

污泥具有如下特征^[4]

: 水分含量极高、有机物含量不高、碳水化合物含量高、含多种重金属离子、病原微生物和寄生虫卵较多、含有植物营养素及腐殖质等。污泥热解技术是在隔绝O₂的条件下, 将污泥加热到一定的温度, 污泥中的有机物发生裂解和热化学反应, 产生燃气、液体和焦炭的工艺^[5]。

目前

, 污泥热

解主要可以分为低

温热解(<500℃)和高温热解(500~1000

℃), 国内大部分研究均侧重于低温热解^[6-7]

。污泥在低温下热解转化率较低, 温度

升高可使污泥转化率大大提高。Morf等^[8]

认

为当

温度高于

650℃时, 焦油的

转化率逐渐提高; 当热解温度达到9

00℃时, 焦油转化率达到88%。Dom í nguez等^[9]

通过比较干

湿污泥的热解结果, 认

为由于水分的存在, 促进了污泥中蒸汽气化反

应, 湿污泥热解气体中H₂含量较高。熊思江等^[10]

对不同含水率的污泥进行了直接热解实验研究, 认为提高含水率可以促进热解产物的蒸汽重整反应以及焦炭的气化反应, 使得H₂的体积比以及气体产量显著增加。

生物质相对污泥含水量低、挥发分含量高、灰分含量低、固定碳含量高, 将木屑掺入污泥中, 可调节污泥的含水率并改变污泥的元素配比和流动特性。笔者所在课题组提出了将原料干燥热解、蒸汽重整在同一反应单元内实现的移动床热解技术^[11]

。采用热分析法研究污泥和生物质共热解特性, 并利用自制的外热式移动床热解装置, 研究温度和掺混比对污泥高温热解过程的影响, 为该技术的工业推广提供数据支持。最后采用电感耦合等离子体-原子光谱法(ICP-AES)分析热解前后固体中重金属的迁移特性。

1实验

1.1原料

实验所用的生活污泥取自南京某污水处理厂经机械脱水后的生活污泥，含水率为79%；所用木屑为松木屑，含水率为12.87%。为了消除粒径影响，木屑经二级破碎后，选取粒径为0.6~5mm的木屑进行试验。污泥及木屑的基本特性如表1所示。

表 1 原料的工业分析与元素分析
Table 1 Proximate and ultimate analysis of materials

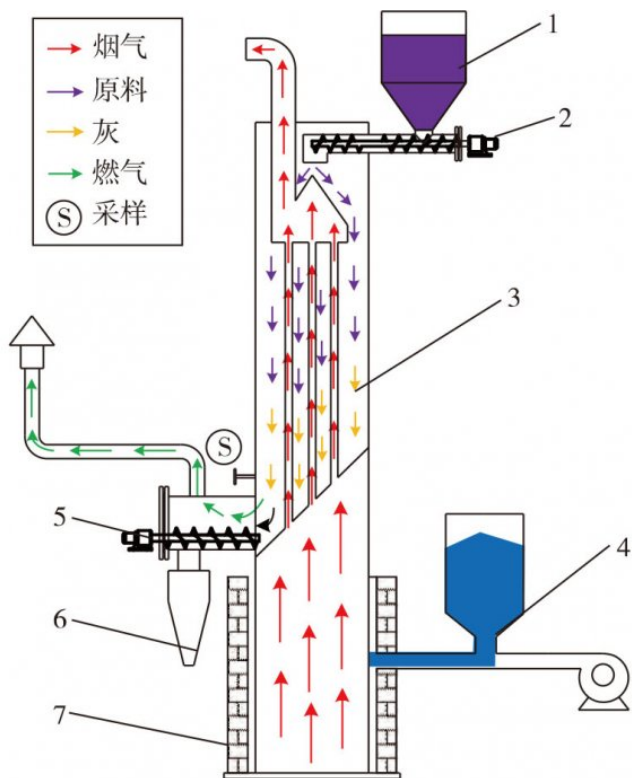
原料	工业分析 / %				元素分析 / %				
	$w(\text{H}_2\text{O})_{ar}$	$\varphi(\text{挥发分})_{ad}$	$w(\text{灰分})_{ad}$	$w(\text{固定碳})_{ad}$	$w(\text{C})_{ad}$	$w(\text{H})_{ad}$	$w(\text{N})_{ad}$	$w(\text{S})_{ad}$	$w(\text{O})_{ad}^*$
木屑	12.87	76.92	0.79	14.38	49.52	7.09	0.29	0.40	42.68
污泥	79.00	31.52	63.23	5.25	20.95	8.66	3.47	0.9	2.79

注： $w(\text{H}_2\text{O})$ 、 $w(\text{灰分})$ 、 $w(\text{固定碳})$ 、 $w(\text{C})$ 、 $w(\text{H})$ 、 $w(\text{N})$ 、 $w(\text{S})$ 和 $w(\text{O})$ 分别为水、灰分、固定碳、C、H、N、S和O的质量分数； $\varphi(\text{挥发分})$ 为挥发分的体积分数；下标 ad、ar 分别为空气干燥基和收到基；* 为差值法。

1.2实验装置和方法

1.2.1实验装置

外热式移动床热解系统的流程图如图1所示。该系统主要由外热式移动床热解炉(包含炉体、燃烧室和热解室等)、原料驱动机构、出灰机构和螺旋进料机构组成。热解装置的实物图如图2所示。表2为外热式移动床热解装置的主要参数。



1—料斗；2—螺旋进料机构；3—热解炉本体；4—微米燃料
进料机构；5—螺旋出料机构；6—出灰机构；7—燃烧器

图 1 热解系统流程图

Fig.1 Schematic diagram of pyrolysis system



图 2 热解装置实物图

Fig.2 Setup diagram of pyrolysis furnace

1)螺旋进料机构。自动挤压式螺旋进料机构的不等距螺旋叶片结构的密闭性较好,采用该结构能较好地防止气体泄露和污染物的渗入,该结构构造相对简单,可在正压或微真空下使用,操作方便,可多进料。

2)微米燃料加热系统。采用低成本的生物质微米燃料作为高温热解的热源,可避免传统外加热方式带来的高成本 and 环境污染问题。生物质微米燃料可在燃烧室内的高温辐射作用下迅速分解,完成固气(燃气)转变,变为生物质燃气的燃烧。

1.2.2实验方法

热解系统共有两个气路:微米燃料燃烧形成的烟气的烟路和气路原料热解产生燃气的燃气气路。烟气的烟路和气路通过列管换热,彼此不相互接触。

实验时,先按比例称取生活污水和松木屑,用搅拌器将它们混合均匀后通过螺旋进料机构将物料送至移动床热解炉中,然后将柴油和木柴混合物放入燃烧室,开始点火,待燃料稳定燃烧并使炉膛内温度达到600℃左右时,启动罗茨鼓风机,将微米燃料送入燃烧室。点火成功后,不断调节鼓风量和微米燃料给料速率,将炉温升至设定温度。

每隔10min用铝箔采样袋采样,采样之前先进行排空操作,然后采样收集,为确保燃气分析的准确性,每袋气样均分析3次后取平均值作为实验结果,气体产量由燃气体积和密度求得。反应结束后,将固体产物冷却至室温后称量,称3次质量取平均值,而液体产量由差减法计算。

表 2 热解装置主要参数

Table 2 Main parameters of pyrolysis reactor

进料速率/ (kg · h ⁻¹)	热解温度/ ℃	热解炉 总体高度/ mm	热解炉 直径/ mm	换热面积/ m ²
200	600~1 000	7 100	500	11.45

1.2.3分析方法

热分析仪(TG)为德国Netzsch公司的STA449C

型同步热分析仪,采用N₂

作为热解气氛,吹扫流量为20mL/min,以20℃/min的升温速率从室温升至850℃。采用山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司的SP-6890型气相色谱仪分析气体,气相色谱仪配备热导池检测器(TCD)及氢火焰检测器(FID),TCD搭配TDX-01S型色谱柱及5A分子筛。FID用于检测燃气中的有机气体(CH₄、C₂H₆、C₂H₄和C₂H₂)。

TCD用于检测燃气中的H₂、CO和CO₂等。采用美国Varian公司的Vista型电感耦合等离子体-原子光谱仪(ICP-AES)分析重金属浓度。采用微波H₂O₂-王水-HF消解体系检测污泥热解前后重金属的浓度。

1.2.4计算方法

燃气低位热值(H_L)按式(1)计算。

$$H_L = (107.98\varphi(H_2) + 127.281\varphi(CO) + 360.734\varphi(CH_4) + 605.264\varphi(C_nH_m)) / 1000 \quad (1)$$

式中: $\varphi(H_2)$ 、 $\varphi(CO)$ 、 $\varphi(CH_4)$ 和 $\varphi(C_nH_m)$ 分别为 H_2 、 CO 、 CH_4 和 C_nH_m 的体积分数。

产气率(Y_g)是指燃气体积与原料质量的比值,按式(2)计算。

$$Y_g = \frac{V_g}{M} \quad (2)$$

式中: V_g 为燃气流量, m^3/h ; M 为原料进料速率, kg/h 。

碳转化率($\eta(C)$)为燃气中C质量分数与混合原料中C质量分数的比值,按式(3)进行计算。

$$\eta(C) = (12Y_g(\varphi(CO_2) + \varphi(CO) + \varphi(CH_4) + 2\varphi(C_nO_m))) / (22.4w(C)_h) \times 100\% \quad (3)$$

式中: $\varphi(CO_2)$ 和 $\varphi(C_nO_m)$ 分别为 CO_2 和 C_nO_m 的体积分数, $w(C)_h$ 为混合原料中C的质量分数。

2结果与讨论

2.1热分析结果

样品中过高的含水率会对热分析的测定产生影响,因此,在热分析前,对样品进行必要的干燥处理。所有样品均在 150°C 的鼓风干燥箱中干燥至恒质量。污泥质量分数分别为20%、40%、60%、80%和100%。在不同污泥掺混比下污泥热解的热分析曲线如图3所示。

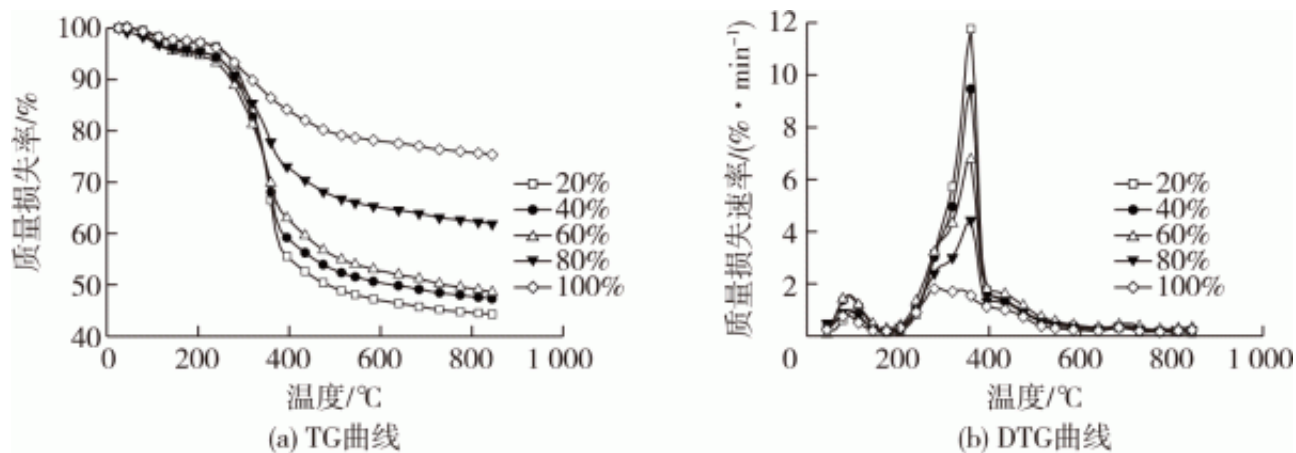


图3 不同污泥掺混比样品的热分析曲线

Fig.3 Thermogravimetric analysis curves with different sludge adding ratios

由图3(a)可以看出：在含20%污泥时，样品的最终质量损失率为44.28%；在含40%污泥时，样品的最终质量损失率为47.30%；在含60%污泥时，样品的最终热质量损失率为48.61%；在含80%污泥时，样品的最终质量损失率为61.87%；而纯污泥的最终质量损失率为75.31%。表明样品的最终质量损失率随着污泥掺混比的增加而增加。由图3(b)可以看出不同污泥掺混比(污泥占混合物的质量分数)样品的热解可分为3个阶段：水分脱除阶段(25~180°C)、挥发分析出阶段(180~550°C)、有机物分解和碳化阶段(550~850°C)。挥发分析出阶段混合样品显著质量损失峰值对应的温度相对纯污泥样品高，说明松木屑的掺入，使得质量损失峰向高温段移动。这主要是因为污泥原料的传热传质特性由于松木屑的掺入而发生改变。在有机物分解和碳化阶段，纯污泥样品和混合试样的质量损失峰出现的位置基本重合，质量损失速率也基本相近。说明在该反应条件下，松木屑的掺入对污泥热解温度的影响较小，但能够提高污泥的热解速率。

2.2移动床热解气化研究结果

2.2.1掺混比的影响

设定热解温度为900°C，考察污泥掺混比对污泥与木屑混合原料共热解产物产率和产气分布的影响，结果如图4和5所示。实验发现当污泥掺混比高于60%，出现进料困难的现象，可能是因为当污泥掺混比高于60%时，混合物料中含水率和黏性较大，导致进料阻力较大，故未考察污泥掺混比高于60%的情况。

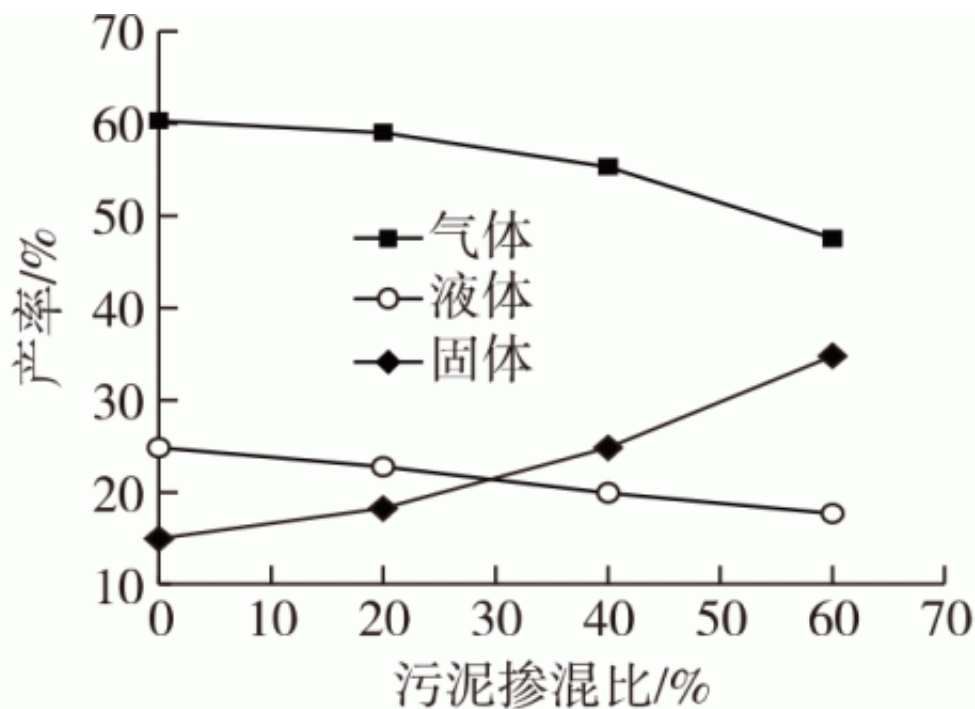


图 4 污泥掺混比对产率的影响

Fig.4 Effects of sewage sludge content on product yields

由图4可以看出：当污泥掺混比从0增加到60%时，气体产率由60.3%下降到47.5%，而固体产率则由14.9%上升到34.8%。混合原料中的挥发分质量分数对热解产物产率有显著影响^[4]

。污泥的挥发分质量分数为31.52%，灰分质量分数为63.23%；而木屑的挥发分质量分数为76.92%，灰分质量分数为0.79%(表1)。挥发分在高温下主要分解成焦油、CO₂、CO、CH₄和H₂等^[12]，混合原料中挥发分质量分数随着污泥掺混比的增加而降低，导致气体和液体产率下降，则固体产率上升。

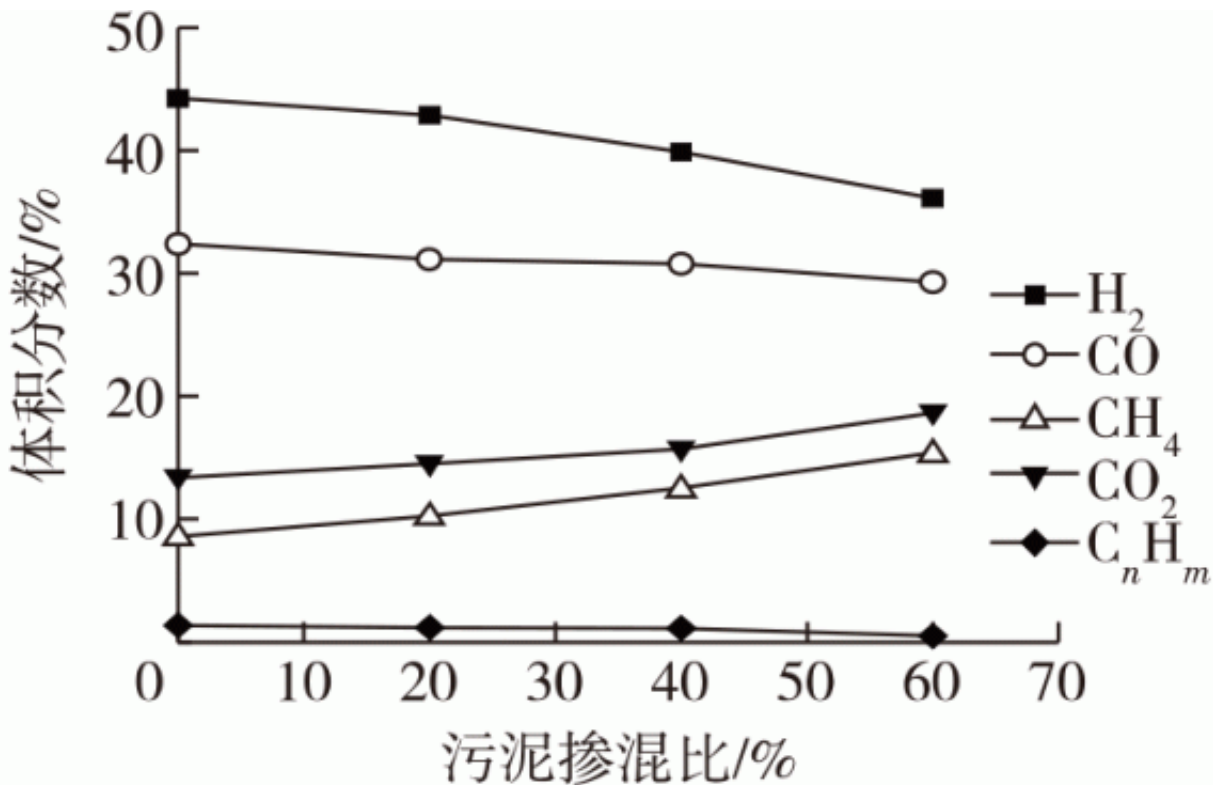


图 5 污泥掺混比对气体组分的影响

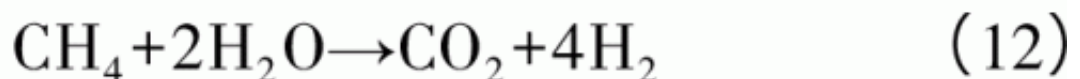
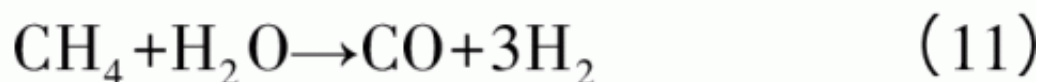
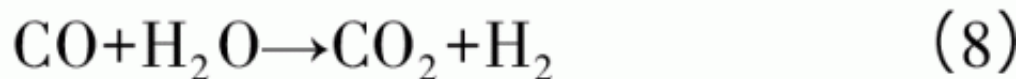
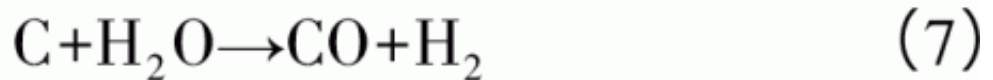
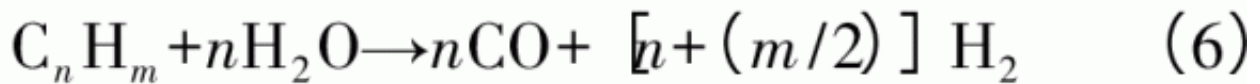
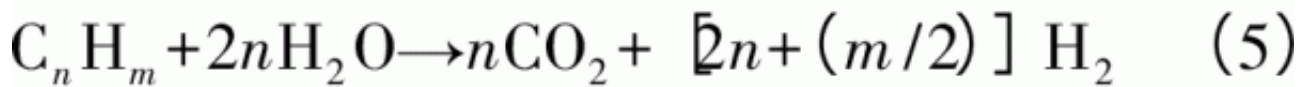
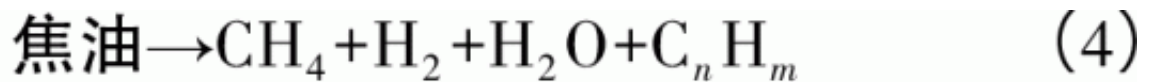
Fig.5 Effects of sludge content on gas composition

由图5可知:在热解温度为900℃时,随着污泥掺混比从0增加到60%, H₂和CO体积分数分别从44.2%和32.4%下降到36.1%和29.3%; CH₄和CO₂的体积分数分别从8.6%和13.4%增加到15.4%和18.7%; C_nH_m的体积分数由1.37%减小到0.52%。木屑中挥发分质量分数高,在高温条件下,挥发分析出然后发生二次裂解,主要产生CO和H₂等小分子气体^[13],纯木屑热解产生CO和H₂比例较高。而随着污泥掺混比的增大,木屑质量分数降低,混合物料中挥发分质量分数下降,导致CO和H₂这两种气体的产量明显下降。此外,CO体积分数减小而CO₂体积分数大幅度提高,这主要是因为污泥半焦活性低于木屑半焦,不利于CO的产生。

燃气中H₂体积分数在污泥掺混比为40%~60%时已达35%以上。原料热解产生燃气的热值随污泥掺混比的增加而降低,从13.86 MJ/m³降至12.97 MJ/m³(标准状况下)。随着混合原料中污泥质量分数的增大,燃气热值逐渐减小,而燃气热值主要由其中的可燃成分决定,随着污泥掺混比的提高,CH₄体积分数增加的热值不足以弥补燃气中的H₂、CO和C_nH_m体积分数下降而减少的热值,导致燃气热值随污泥掺混比的增大而降低。

2.2.2 反应温度的影响

混合原料在热解过程中主要发生的化学反应见式(4)~(12) ^[4, 14]。



热解产物的比例与反应终温的高低有很大关系^[15]

, 温度对污泥与木屑混合物(60%污泥+40%木屑)共热解产物产率的影响结果见图6。由图6可知: 气体产率随着热解温度从600℃升高到1000℃而明显增大, 由44.9%增加到57.8%, 纯污泥热解^[10]和生物质气化^[16]

也有相似的结论。随着温度升高, 一次反应过程中有更多挥发分析出, 固体产物产率下降; 在温度升高的同时也加剧一次反应产物在高温下的二次裂解, 产生更多气体, 使得气体产率显著提高, 而液体产率降低。

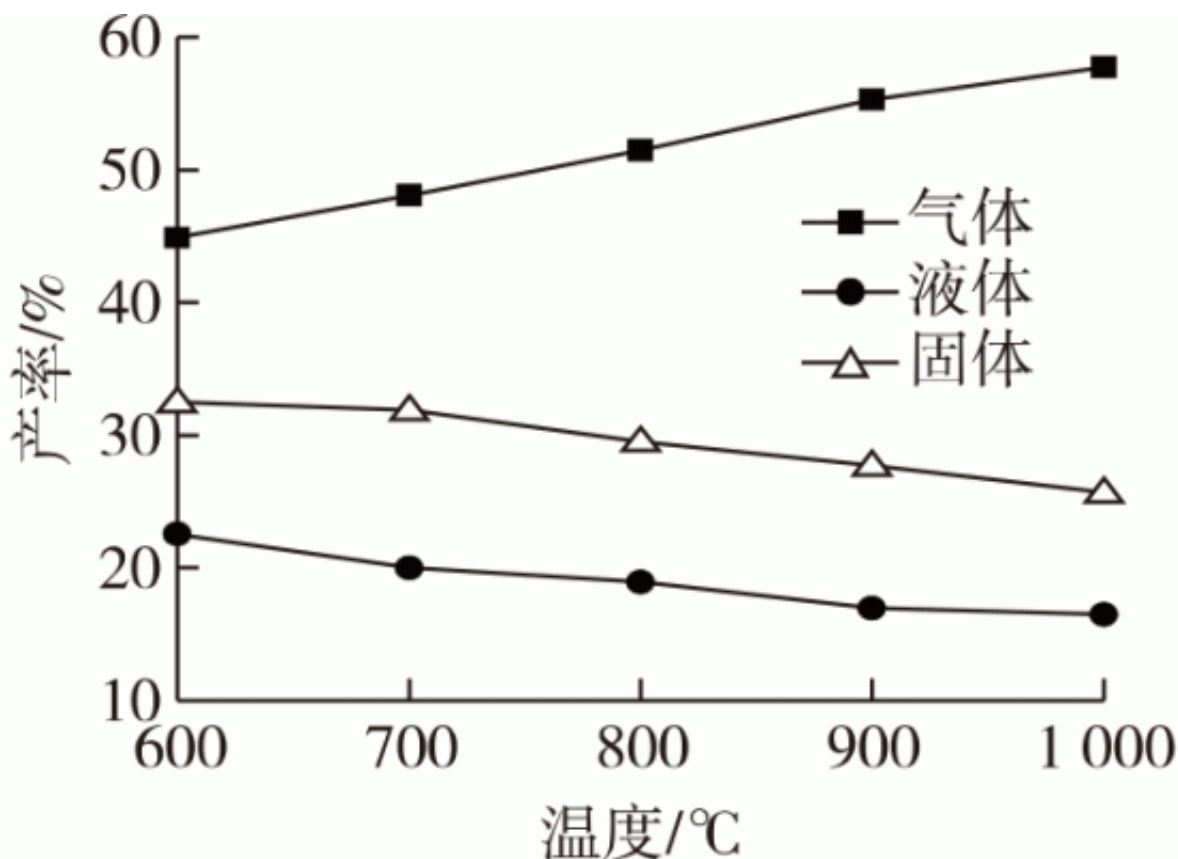


图 6 温度对产率的影响

Fig.6 Effects of temperature on product yields

温度对混合原料热解燃气组分的影响如图7所示。从图7中可以看出：在不同的温度下，原料热解产生燃气中的组分含量变化较大，即温度对原料热解产气组分有显著

影响。燃气中 H_2

体积分数随温度的升高从25.39%增加到49.06%。随着温度的升高，原料从外界获得的能量越多，原料中的C—H键断裂产生越多的 H_2

和烯烃；高温有利于原料中的水煤气反应(式(7

))的进行，从而提高了 H_2

组分的体积分数。在高温下，传热传质效果得到强化，加剧了原料中的水蒸发成水蒸气，从化学平衡的角度来看，反应物中水蒸气体

积分数增加会促使反应向右进行

。因此，随着温度的升高，水煤气反应(式(7))、 CH_4

与水蒸气的反应(式(11)和(12))得到加强，CO体积分数由24.37%增加到30.56%， CH_4 体积分数由20.42%下降到9.51%。

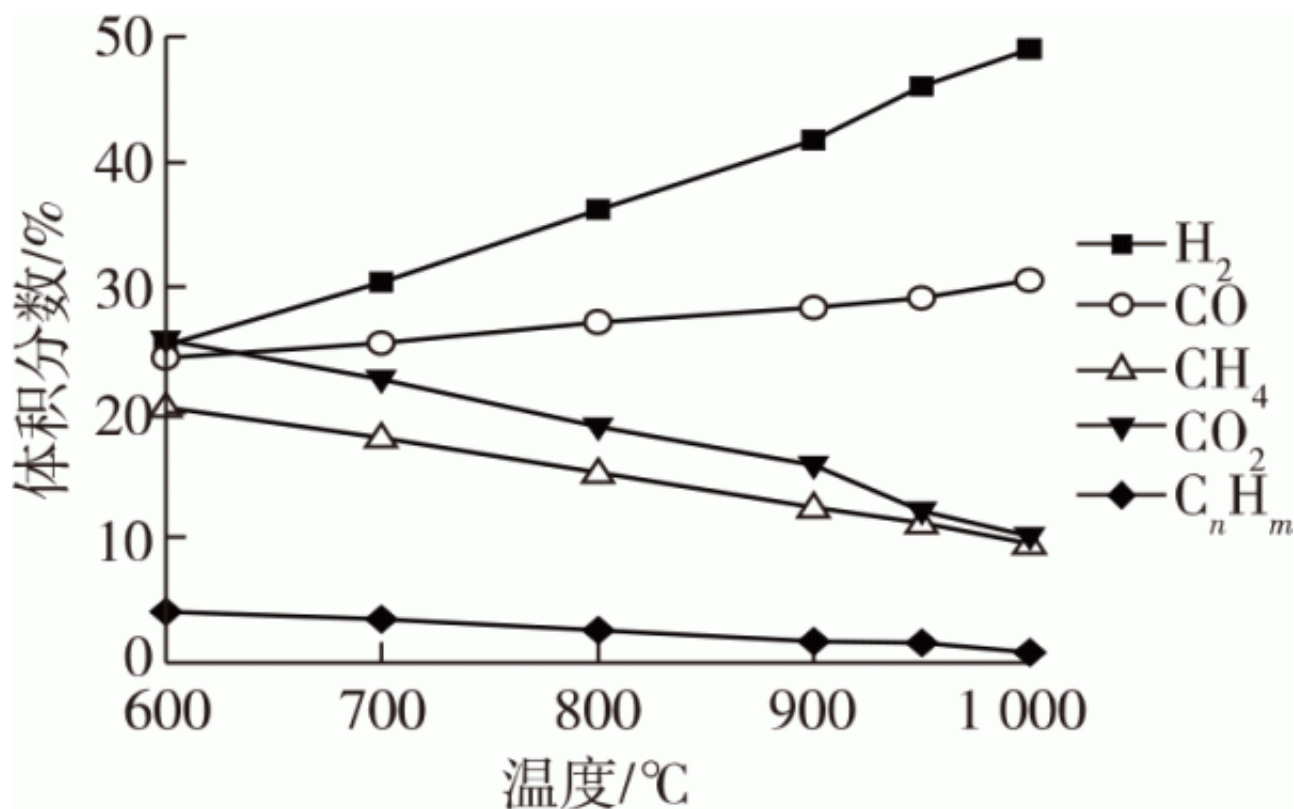


图 7 温度对气体组分的影响

Fig.7 Effects of temperature on gas composition

温度对原料热解产气特性的影响如表3所示。由表3可知：燃气热值随温度的升高呈下降趋势，当温度从600℃升高到1000℃时，燃气热值从15.47MJ/m³下降到13.04MJ/m³。而燃气热值主要取决于H₂、CO、CH₄和C_nH_m的含量，H₂和CO体积分数升高而增加的热值量不足以弥补CH₄和C_nH_m含量减小而降低的热值量。产气率随着温度的升高从0.38m³/kg增加到0.93m³/kg(标准状况下)，表明高温有利于共热解过程可燃气体的产生。

表 3 温度对原料热解产气特性的影响

Table 3 Effects of pyrolysis temperature on gas characteristic of the raw materials

温度 / ℃	$H_L /$ (MJ · m ⁻³)	$Y_g /$ (m ³ · kg ⁻¹)	$V(H_2) /$ $V(CO)$	$\eta(C) /$ %
600	15.47	0.38	1.04	42.04
700	14.94	0.49	1.19	50.36
800	14.25	0.65	1.33	60.67
900	13.52	0.80	1.47	67.48
950	13.56	0.86	1.58	67.19
1 000	13.04	0.93	1.60	67.76

热解燃气燃烧情况如图8所示。由图8可以看出：实验装置热解产生燃料气体的燃烧效果较好，具有较好的燃烧特性。



图 8 热解燃气燃烧

Fig.8 Combustion of gasification gas

2.3固体产物重金属分析结果

表4 混合原料热解前后重金属的质量分数

Table 4 Heavy metal mass concentration of the raw materials before and after pyrolysis

 10^{-6}

样品	$w(\text{Ba})$	$w(\text{Cd})$	$w(\text{Co})$	$w(\text{Cu})$	$w(\text{Pb})$	$w(\text{Mn})$	$w(\text{Ni})$
混合原料	431.87	0.50	3.74	52.65	17.52	258.03	14.13
固体产物	906.93	0.72	7.08	87.53	27.93	475.21	37.92

表4为混合原料(60%污泥+40%松木屑)热解前后重金属的质量分数。从表4中可以看出：混合原料中重金属质量分数由高到低的顺序依次为Ba、Mn、Cu、Pb、Ni、Co、Cd；但在热解之后，重金属元素在固体产物中富集。实验中发现固体产物中重金属元素总量较混合原料中有所减少，有挥发性迁移的趋势，其中Cd的损失率高达48.61%，这主要是由Cd的物理化学性质所致，Cd化合物在高于600℃的条件下被还原成金属，而金属Cd易挥发^[17]。

对照GB15618—2008，固体产物中重金属元素Cd、Co、Cu、Pb和Ni含量满足农业用地污染物控制标准，因此，热解后的固体产物可以用作肥料或者沙漠化土壤种植。

3结论

1)在有机物分解和碳化阶段，松木屑的掺入对污泥热解温度的影响较小，但可提高污泥的热解速率。

2)在热解温度为900℃时，燃气中 H_2 和CO体积分数随污泥掺混比的提高而降低， H_2 和CO体积分数分别从44.2%和32.4%下降到36.1%和29.3%； CH_4 和 CO_2 的体积分数分别从8.6%和13.4%增加到15.4%和18.7%； C_nH_m 的体积分数由1.37%减小到0.52%。为了获得较高的产气率，污泥的掺混比应为40%~60%。

3)热解温度的提高有利于燃气产率的提高。随着温度升高，气体产率明显增大，可燃气体中 H_2 体积分数增大，从25.39%增加到49.06%，高温有73.2%^[2]。第2期万龙等：高湿污泥与生物质的共热解实验研究利于 H_2 生成。热解产生燃料气体的燃烧效果较好，具有较好的燃烧特性。

4)热解过后重金属主要固定在固体产物中，固体产物中重金属含量满足农用标准。

参考文献：

- [1] 王学魁, 赵斌, 张爱群, 等. 城市污水处理厂污泥处置的现状
及研究进展 [J]. 天津科技大学学报, 2015, 30(4): 1.
- [2] 张冬, 董岳, 黄瑛, 等. 国内外污泥处理处置技术研究与应用
现状 [J]. 环境工程, 2015(增刊 1): 600.
- [3] 李雄伟, 李俊, 李冲, 等. 我国污泥处理处置技术应用现状及
发展趋势探讨 [J]. 中国给水排水, 2016, 32(16): 26.
- [4] 高豪杰. 高湿碳基原料移动床直接热解特性及机理研究 [D].
南京: 南京工业大学, 2014.
- [5] 边潇潇, 张海鹏, 孙翔, 等. 城市污泥热解及能量平衡分析 [J].
可再生能源, 2016, 34(5): 765.
- [6] 何品晶, 顾国维, 邵立明, 等. 低温热化学转化污泥制油技术
[J]. 环境科学, 1996, 17(5): 82.
- [7] 贺利民. 炼油厂废水处理污泥热解制油技术研究 [J]. 湘潭大
学自然科学学报, 2001, 23(2): 74.
- [8] MORF P, HASLER P, NUSSBAUMER T. Mechanisms and
kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from

- continuous pyrolysis of wood chips [J]. Fuel, 2002, 81 (7) :843.
- [9] DOMÍNGUEZ A, FERNÁNDEZ Y, FIDALGO B, et al. Bio-syngas production with low concentrations of CO₂ and CH₄ from microwave-induced pyrolysis of wet and dried sewage sludge [J]. Chemosphere, 2008, 70 (3) :397.
- [10] 熊思江, 章北平, 冯振鹏, 等. 湿污泥热解制取富氢燃气影响因素研究 [J]. 环境科学学报, 2010, 30 (5) :996.
- [11] 高豪杰, 朱跃钊, 马婷婷, 等. 褐煤直接热解特性及动力学行为的热分析研究 [J]. 南京工业大学学报 (自然科学版), 2014, 36 (3) :17.
- [12] 孙培勤. 生物基燃料技术经济评估 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2016.
- [13] 周亚运, 肖军, 吕潇, 等. 预处理生物质的热解实验研究 [J]. 东南大学学报 (自然科学版), 2016, 46 (2) :317.
- [14] NIPATTUMMAKUL N, AHMED I, KERDSUWAN S, et al. High temperature steam gasification of wastewater sludge [J]. Applied Energy, 2010, 87 (12) :3729.
- [15] 李海英, 张书廷, 赵新华, 等. 城市污水污泥热解温度对产物分布的影响 [J]. 太阳能学报, 2006, 27 (8) :835.
- [16] 张玉黎, 肖睿, 何光莹. Fe/La/SBA-15 对生物质气化影响研究 [J]. 工程热物理学报, 2013, 34 (1) :173.
- [17] 李刚, 王格格, 王忠科, 等. 脱水污泥低温热解制备生物炭的研究 [J]. 可再生能源, 2016, 34 (10) :1533.

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/151907.html>