

水热污泥与煤在混燃过程中的协同效应特性研究

庄修政^{1,2}, 宋艳培^{1,2}, 詹昊^{2,3}, 阴秀丽^{1,*}, 吴创之¹

(1. 中国科学院广州能源研究所 中国科学院可再生能源重点实验室 广东省新能源和可再生能源重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 中国科学院广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室 广东省环境保护与资源利用重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 以城市污泥衍生的水热污泥(SS-derived hydrochar)为对象, 结合傅里叶红外光谱分析(FT-IR)、X射线荧光光谱分析(XRF)和X射线衍射分析(XRD)等对比研究了水热污泥与三种不同品阶煤(褐煤、烟煤和无烟煤)在有机/无机结构与燃料特性上的异同; 同时, 通过热重(TG)与偏差分析(Deviation)考察水热污泥与各阶煤在不同混合比例条件下的协同燃烧行为及其作用机制。结果表明, 污泥经过水热处理后其有机结构和燃烧行为均提升至与煤相似的水平, 该过程不仅改善污泥的燃烧特性, 并增强其与煤之间的协同燃烧效应。水热污泥中适量的轻质组分与(碱)碱土金属能在混合燃烧过程中加速煤的失重速率, 其对三种煤的促进作用可达4.4%–16.1%(褐煤)、1.9%–9.4%(烟煤)和4.8%–12.1%(无烟煤)。总体而言, 水热污泥与褐煤混合而成的燃料在燃料性能上具有较大的优势, 并且其混合比例以30%(水热污泥):70%(褐煤)与50%(水热污泥):50%(褐煤)为宜。

关键词: 污泥; 水热炭化; 煤; 混合燃烧; 协同效应

中图分类号: TK6

文献标识码: A

Synergistic effects in co-combusting of hydrochar derived from sewage sludge with different-rank coals

ZHUANG Xiu-zheng^{1,2}, SONG Yan-pei^{1,2}, ZHAN Hao^{2,3}, YIN Xiu-li^{1,*}, WU Chuang-zhi¹

(1. Key Laboratory of Renewable Energy, CAS, Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Key Laboratory of Organic Geochemistry, CAS, Guangdong Key Laboratory of Environmental Protection and Resource Utilization, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Differences on organic/inorganic structures and fuel properties between sewage sludge-derived hydrochar and different-rank coals were investigated and compared with the help of FT-IR, XRF and XRD technologies. Meanwhile, the combustion behavior under various blending ratio and its synergistic effects was identified via TG and deviation analysis. The results demonstrates that the organic structures and combustion behaviors of hydrochar are similar to those of coals, which not only improves the combustion properties of sewage sludge, but also enhances the synergistic effects in co-combustion of hydrochar and coals. During the co-combustion process, light volatiles and (alkaline) alkaline-earth metals in hydrochar could accelerate the weight loss rate for coals, reaching 4.4%–16.1%, 1.9%–9.4% and 4.8%–12.1% for lignite, bitumite and anthracite, respectively. In general, the blends with 30% hydrochar and 70% lignite or 50% hydrochar and 50% lignite are better than other blends in terms of comprehensive combustion evolutions.

Key words: sewage sludge; hydrothermal carbonization; coal; co-combustion; synergistic effects

污泥是污水处理过程中产生的废弃物, 通过焚烧法处理数量庞大的污泥是目前最为便捷且有效的手段之一^[1,2]。相比于单独焚烧, 将污泥与煤混合后进行燃烧处理能有效改善污泥易结渣、易腐蚀与低热值等特性^[3,4]; 然而, 简单地将污泥与煤混合燃

烧存在着一个重要问题: 两者在混燃过程中体现出独立的燃烧区间。这类非均质的燃烧行为会导致锅炉内部受热不均匀, 从而降低燃烧效率甚至损坏设备^[1,3]。基于此, 在混合燃烧前对污泥进行改性处理具有十分重要的意义。

Received: 2018-08-06; Revised: 2018-09-19.

* Corresponding author. E-mail: xlyin@ms.giec.ac.cn.

The project was supported by the National Key R & D Project (2016YFE0203300), the Guangdong Natural Science Foundation (2017B030308002) and the Guangzhou Science and Technology Project (201803030006).

国家重点研发项目(2016YFE0203300), 广东省自然科学基金项目(2017B030308002)和广州市科技计划项目(201803030006)资助

近年来,众多研究表明,水热炭化能将污泥等高含水废弃物转变为清洁的低阶燃料,同时具有无须干燥以及低能耗等优势,因此,被视为一种潜在的污泥预处理技术^[5-7]。Zhao等^[8]和He等^[9,10]认为,水热炭化实际上是模拟生物质在自然界中的煤化作用,从而实现低能量态(生物质)向高能量态(低阶燃料)的转化过程。本课题组的前期研究也证实了水热污泥具有与煤类似的稠环芳构化结构,能在满足现有锅炉的条件下实现混合燃料间的均质燃烧^[11]。同时,往煤中添加适量的水热污泥亦能促进其混合燃烧的处理效果。Parshetti等^[1]通过往燃煤中按照不同比例(10%–30%)添加水热污泥后发现,其混合燃料的燃烧反应性随水热污泥比例的增加而增加。He等^[10]的研究结果也证明,水热污泥的引入能降低煤燃料初步反应所需的活化能,进而提高其燃烧效率。在此过程中,水热污泥与煤之间的协同效应是关键。部分研究表明,混合燃烧过程中的协同效应在不同程度上受到污泥中的组分、煤的品质以及混合比例等因素影响,并且会进一步导致燃料特性与燃烧行为的差异^[12-14]。Liu等^[13]发现,水热污泥与低阶煤之间的协同效应要比与高阶煤混合燃烧时更为明显,而Lin等^[14]却表示在不同的混合比例下污泥与各阶煤的协同效应均不相同。尽管如此,针对水热污泥与不同品阶煤在各混燃阶

段下的协同机制目前仍不清晰。

因此,本研究在基于前期研究的基础上,以城市污泥(Sewage sludge,简称SS)为对象进行水热炭化处理,随后将其与三种不同品阶煤(褐煤、烟煤与无烟煤)分别进行混合燃烧测试并以此分析以下两个主要研究内容:一为,水热污泥对煤燃烧过程的协同作用及其作用机制;二为,综合评价水热污泥与不同品阶煤的混燃特性。

1 实验部分

1.1 实验原料

本研究所选的城市污泥取自广州市城市污水处理厂,而另外三种不同品质的煤则分别来源于吉林省(褐煤,coal A)、山西省(烟煤,coal B)以及山西省(无烟煤,coal C)。原料经过收集后立即进行烘干、机械粉碎、筛分以及再烘干等一系列预处理,从而获得粒径为0–300 μm的干基样品。随后,在最佳的炭化条件(温度为240 °C、反应时间为30 min)下对污泥样品进行水热处理,以制得具有良好燃料特性的水热污泥。同时,采用马弗炉(MXX1100–30 Shmicrox Co., Ltd., China)、自动量热仪(IKA C6000, Germany)及元素分析仪(Vario EL cube, Elementar analyser, Germany)对样品进行了基础特性分析,结果见表1。

表1 污泥、水热污泥及各种煤的原料特性

Table 1 Properties of sewage sludge, SS-derived hydrochar, and coals

Sample	Proximate analysis $w_d/\%$			Ultimate analysis $w_{daf}/\%$					$Q_{HHV}/$ ($J \cdot g^{-1}$)
	V	FC	A	C	H	O	N	S	
SS	39.30	4.20	56.50	50.02	6.42	40.12	3.02	0.42	9403
Hydrochar	21.71	1.91	76.38	13.55	2.09	83.01	1.09	0.26	6637
Coal A	50.32	42.94	6.74	59.87	4.55	34.10	0.98	0.50	24306
Coal B	29.35	56.36	14.29	68.53	4.05	25.76	0.92	0.74	27959
Coal C	12.02	72.27	15.71	66.09	3.26	29.77	0.47	0.41	27989

note: V: volatile matters; A: ash; FC: fixed carbon; O (oxygen) was calculated by difference based on dry ash-free base; Q_{HHV} : higher heating value

1.2 燃料混合实验

首先,将水热污泥与三种煤按照30% (hydrochar):70% (coal)、50% (hydrochar):50% (coal)与70% (hydrochar):30% (coal)的比例混合后分别放置在不同烧杯中,同时加入200 mL纯水并以300 r/min的速率搅拌2 h,以保证混合体系的均匀性。随后,将混合物进行烘干、粉碎、筛分等处理以获得均匀的混合燃料。根据煤的种类以及混合比例的不同,所得混合燃料分别记为30S:70A、50S:

50B、70S:30C等。其中,“S”表示水热污泥(SS-derived hydrochar),而“A”、“B”与“C”则分别指代coal A、coal B与coal C。此外,样品前的数字说明其在混合燃料中所占的比例。

1.3 实验表征及分析方法

1.3.1 基础特性分析

样品的元素组成通过元素分析仪(Vario EL cube, Elementar analyser, Germany)进行测试,而工业分析则采用马弗炉(MXX1100–30 Shmicrox Co.,

Ltd., China) 进行测试, 其中, 氧元素与固定碳均通过差减法计算而得。同时, 样品的表面官能团、灰分组成以及碳晶相结构等分别通过傅里叶红外光谱仪 (Bruker Vertex 70, America)、X 射线荧光光谱分析仪 (AXIOSmAX-PETRO X, Netherlands) 与 X 射线衍射仪 (PANalytical, X'Pert PRO, Netherlands) 分析测定, 而高位热值 (HHV) 则通过自动量热仪 (IKA C6000, Germany) 进行测试。

1.3.2 燃烧行为与协同效应分析

采用热重分析仪 (SDT 650, TA Instruments Co. Ltd, America) 测定原料与混合燃料的非等温燃烧过程, 具体测试程序如下: 称取约 10 mg 样品置于坩埚内, 在空气气氛下 (100 mL/min) 将样品以 10 °C/min 的升温速率从室温升至 900 °C, 在此过程中的失重量与失重速率分别记为 TG (%) 与 DTG (%/°C)。由 TG 与 DTG 曲线可进一步得到燃烧过程的四个反应阶段 (stage 1: 脱水阶段; stage 2: 脱挥发分及燃烧阶段; stage 3: 焦燃烧阶段; stage 4: 燃尽阶段) 与三个特征温度点, 包括最大失重速率温度点 (t_{\max})、着火温度点 (t_i) 以及燃尽温度点 (t_b), 并可根据其继续计算得到综合燃烧性能 (S) 与燃烧稳定系数 (R), 如式 (1)、(2) 所示:

$$S = \frac{(dw/dt)_{\max} (dw/dt)_{\text{mean}}}{T_i^2 T_b} \quad (1)$$

$$R = 8.5875 \times 10^7 \times \frac{(dw/dt)_{\max}}{T_{\max}} \quad (2)$$

式中, $(dw/dt)_{\max}$ 与 $(dw/dt)_{\text{mean}}$ 分别表示燃烧过程中失重速率的最大值与平均值。此外, 混燃过程中的协同效应可根据理论与实际燃烧曲线的偏差 (Deviation) 分析, 如下式所示:

$$TG_{\text{cal}} = x_1 \cdot TG_{\text{hydrochar}} + x_2 \cdot TG_{\text{coal}} \quad (3)$$

$$\text{Deviation} = \frac{(TG_{\text{exp}} - TG_{\text{cal}})}{TG_{\text{cal}}} \times 100\% \quad (4)$$

$$DTG_{\text{cal}} = x_1 \cdot DTG_{\text{hydrochar}} + x_2 \cdot DTG_{\text{coal}} \quad (5)$$

式中, x_1 与 x_2 分别代表水热污泥与煤在混合燃料中的比例, TG_{cal} 与 DTG_{cal} 则表示样品的理论失重量与失重速率。

1.3.3 燃烧动力学分析

利用阿伦尼乌斯公式可分析样品燃烧过程中的活化能与指前因子^[9,10], 其动力学方程如式 (6):

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (6)$$

式中, E 与 A 分别表示反应活化能 (kJ/mol) 与指前因子 (min^{-1}); R 表示气体常数 (8.314 J/(K·mol)); T

表示绝对温度 (K); β 在本实验中表示恒定的加温速率 (10 °C/min); α 代表样品在时间 t 下的转化率, 可根据式 (7) 得到:

$$\alpha = \frac{(m_i - m)}{(m_i - m_f)} \quad (7)$$

式中, m_i 、 m 和 m_f 分别表示原料在开始阶段、反应过程中以及结束阶段时的质量。根据式 (7), 可将式 (6) 同等转换为式 (8):

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \int_{T_0}^T \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (8)$$

同时, 将式 (8) 根据 Coats-Redfern 积分法转换为式 (9), 并以此来计算样品在非等温燃烧过程中的动力学参数。

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (9)$$

一般而言, 生物质的燃烧动力学模型反应系数 (n) 为 1。此外, 由于 RT/E 明显小于 1, 因此, 在本实验范围内 $1 - RT/E \approx 1$ 。进一步将式 (9) 简化, 如式 (10) 所示:

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT}\right] \quad (10)$$

综上所述, 通过式 (10) 可以获得一条关于 $\ln[G(\alpha)/T^2]$ 与 $1/T$ 之间的直线方程。其中, 可通过直线方程的斜率与截距分别计算出反应活化能 E 与指前因子 A 。

2 结果与讨论

2.1 原料的基本特性

2.1.1 有机物组分

根据文献研究表明, 原料中的有机或无机组分均会在一定程度上影响燃料的燃烧行为^[11,15,16]; 因此, 研究原料中的组分特性是分析燃料间协同效应的第一步。通过傅里叶红外光谱有助于分析原料表面的有机官能团, 从而推测出其组分结构, 结果见图 1。针对污泥而言, 其在 3287、1640、1532 和 1256 cm^{-1} 处的特征吸收峰分别表示 N-H 伸缩振动 (amide II)、C=O 伸缩振动 (amide I)、N-H 弯曲振动 (amide II) 以及 C-H 伸缩振动 (amide III), 反映了蛋白质中的肽键组分^[17,18]。此外, 1240–850 cm^{-1} 处的宽峰则属于多糖中 C-O 伸缩振动与硅酸盐中 Si-O 伸缩振动的重叠峰, 这与 Cao 等^[17] 的研究结果一致。经过水热处理 (240 °C) 之后, 可以明显地发现水热污泥中肽键等有机官能团迅速减少, 而属于芳香烃中的 C-C 伸缩振动则逐渐增加^[11]。硅酸

盐中 Si-O 键的吸收峰也由于灰分的增加而增强。另一方面,煤的红外光谱谱图也反映出煤中有机官能团随着煤阶的上升而急剧减少,体现在 C-H(脂肪族)、C-O(酯类)和 C-O(羟基)等伸缩振动的逐渐减弱而 C-C(芳香族)等无机官能团的逐渐增强,这主要是因为各阶煤的煤化程度不同而导致的。并

且,污泥与低阶煤相似的变化趋势也从侧面上验证了水热过程中关于“生物质-类煤燃料”转化的结论^[8,9]。总体而言,水热污泥与煤在有机结构上具有一定的相似性,而 He 等^[10]认为,这种相似性会在混合燃烧过程中以协同作用的形式表现出来。

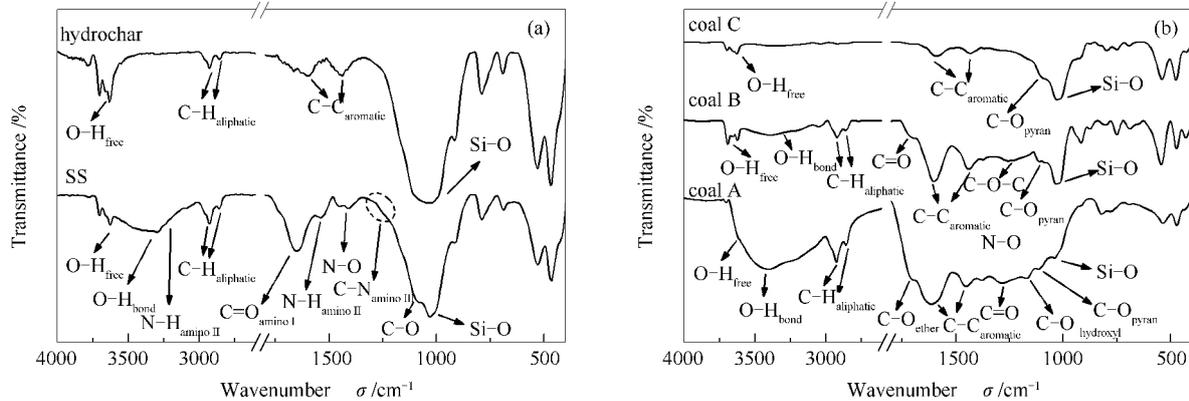


图1 原料的傅里叶红外光谱谱图
Figure 1 FT-IR results of SS, hydrochar and coals

2.1.2 无机物组分

由表1可知,污泥是一种高灰分废弃物,其衍生水热燃料(240℃)的灰分甚至可达75%。因此,灰分中的(碱)碱土金属势必会对混合燃料的燃烧行

为存在着不同程度的催化作用,研究原料中无机组分是分析催化作用的关键。图2为原料的无机组分含量。

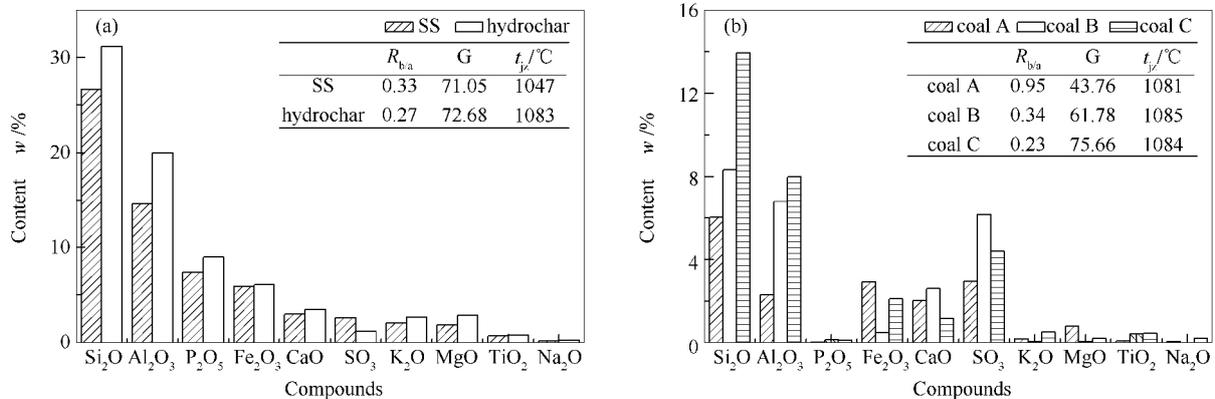


图2 原料的无机组分含量
Figure 2 Inorganic components of SS, hydrochar and coals

由图2可知,污泥中碱金属 K_2O 的含量为2.09%,而碱土金属 MgO 与 CaO 含量分别为1.91%与3.02%,均高于煤中的(碱)碱土金属含量。经过水热处理后,污泥中大量有机物被脱除而使得 K_2O 、 MgO 与 CaO 等矿物组分略微有所增多(富集作用),有利于增强(碱)碱土金属在混燃过程中的催化效果并促进煤的燃烧^[3,16]。但同时,灰分中被大量富集的硅铝酸盐也会与(碱)碱土金属发生反应而导致催化失活,从而阻碍其促进作用^[4]。除此以

外,原料中的无机组分还会影响混合燃料的结渣特性。根据各原料无机组分之间的差异,可以计算出燃料的结渣与沉积趋势,包括碱酸比($R_{b/a} < 0.4$ 为优)、硅比($G > 66$ 为优)以及结渣温度($t_{jz} > 1025^{\circ}C$ 为优)^[15,19]。在不考虑灰分含量的情况下,由图2可知,污泥及其水热燃料的各项结渣特性均处于较佳水平,但水热燃料的碱酸比与结渣温度要优于污泥原料。相比之下,中低阶煤中较高的碱酸比(coal A:0.95)与较低的硅比(coal A:43.76; coal B:61.

78) 说明其在燃烧过程中易造成结渣现象。然而, 尽管水热污泥中灰分的抗结渣性较强, 但其明显高于煤的灰分含量 (5-12 倍) 使得其在单独燃烧时的结渣风险更高。因此, 将其与煤混合燃烧有利于降低混合燃料的灰分含量并改善其结渣特性。

2.1.3 单独燃烧特性

不同原料在燃烧行为上的差异会在不同程度上对混合燃料的燃烧过程有所影响。图 3 展示了原料的燃烧曲线及其煤化程度。

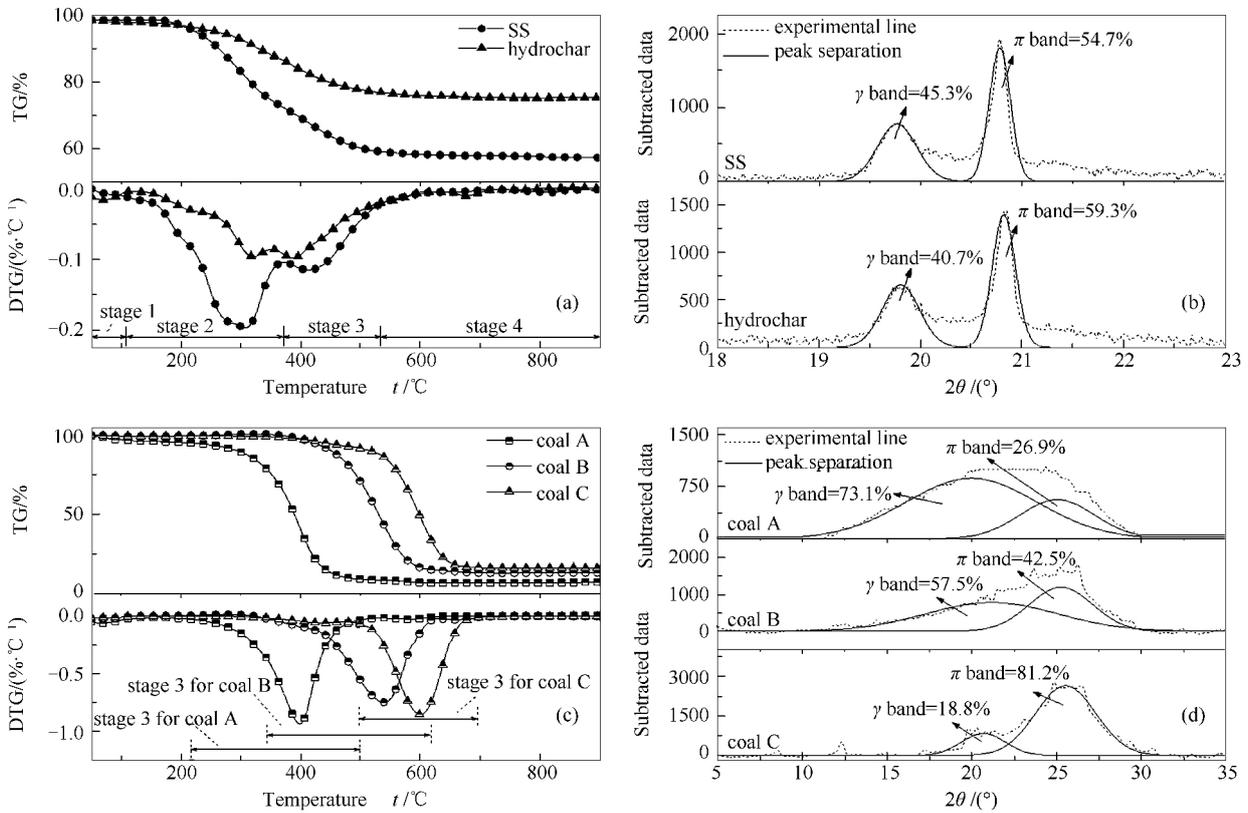


图 3 原料的单独燃烧曲线及其芳构化程度

Figure 3 Mono-combustion behavior and aromaticity of SS, hydrochar and coals

表 2 单独燃烧的温度区间与特征温度点

Table 2 Combustion stages and characteristic temperatures of biowastes and coals

Sample	Temperature range $t/^\circ\text{C}$			Weight loss $w/\%$		Residues $w/\%$	Characteristic temperatures $t/^\circ\text{C}$		
	stage 1	stage 2	stage 3	stage 2	stage 3		t_i	t_{\max}	t_b
SS	50-155	155-375	375-615	26.76	10.81	57.33	227	298	595
Hydrochar	50-120	145-355	355-615	9.94	12.02	75.19	249	390	600
Coal A	50-140	-	255-537	-	87.24	5.48	328	395	626
Coal B	-	-	374-712	-	83.66	14.77	455	552	715
Coal C	-	-	325-739	-	82.13	15.96	539	608	740

由图 3 可知, 污泥的 DTG 曲线在 297 $^\circ\text{C}$ 处存在一个轻质挥发分释放及燃烧的宽峰, 并在 stage 3 阶段 (421 $^\circ\text{C}$) 伴随着一个重质挥发分及固定碳燃烧的肩峰。经过水热处理后, 污泥中的有机质被水解 (有机官能团减少) 并经历缩聚与芳构化等反应形成部分固定碳 (芳香族官能团增加) 重新沉降在水热燃料表面, 使得其 DTG 曲线在 stage 2 (323 $^\circ\text{C}$) 与

stage 3 (392 $^\circ\text{C}$) 之间出现由两个特征峰形成的重叠峰。水热燃料在 stage 2 阶段的失重量由 26.76% 减少至 9.94%, 反映了水热处理的脱挥发分过程; 而在 stage 3 阶段的失重量则由 10.81% 略微上升至 12.02%, 证明了水热处理的炭化过程^[9]。此外, 通过污泥及其水热污泥的 XRD 分析亦可佐证其脱挥发分与炭化过程。Sonibare 等^[20] 和 Baysal 等^[21] 研究发

现,燃料的芳构化程度可通过 γ 键(脂肪族)与 π 键(芳香族)进行计算,其程度与 π 和 $\pi+\gamma$ 键的比值呈正相关。结果表明,污泥的芳构化程度在经过水热处理后有所提高,说明污泥中的部分有机物被转化为类似煤的稠环芳香烃结构,同时实现挥发分的脱除及固定碳的积累过程^[11]。另一方面,三种煤的DTG曲线均只在stage 3阶段体现出—个宽峰,说明煤的燃烧主要是以重质挥发分及固定碳为主,这保证了煤在燃烧过程中的稳定性。同时,煤的特征温度点包括 t_i 、 t_{max} 和 t_b 等均随着煤阶的增加而上升,这可能与其煤化程度有关。Baysal等^[21]认为煤阶越高,其芳构化程度也越高,从而使得煤的燃烧过程向高温区间靠近。通过XRD进一步验证发现,低阶煤(coal A)的芳构化程度仅为26.9%,但中阶煤(coal B)与高阶煤(coal C)的芳构化程度分别为42.5%与81.2%,与煤的燃烧结论相符。

2.2 混合燃料的基本特性

混合燃料的基本特性见表3,包括工业分析、元

素分析及热值等,其中,混合燃料的工业分析与元素分析结果与其混合比例呈现出良好的线性关系,这反映了混合燃料较佳的均匀性。总体而言,水热污泥与高阶煤(coal C)混合而成的燃料具有较高的固定碳及较低的挥发分含量,而与其与低阶煤(coal A)组成的混合燃料则相反。除此以外,碳(C)与氧(O)是混合燃料内最重要的两种元素,对热值有着关键的影响作用。随着水热污泥比例的增加,混合燃料的O元素越多而C元素越少,从而使其热值逐渐降低。因此,不论水热污泥与何种煤混合,均存在着—个合适的混合范围^[10,14]。值得注意的是,当水热污泥与中高阶煤混合时其热值实际值均与理论值无太大差异;但当其与低阶煤混合时,其热值实际值要高于理论值,并在水热污泥混合比例为30%、50%和70%的情况下达到6.3%、5.8%和5.9%的增幅。这可能是由于水热污泥与低阶煤相似的燃烧行为引起的,水热污泥的添加促使低阶煤燃烧更为充分并释放出更多的热量^[4,22]。

表3 混合燃料的基本特性

Table 3 Proximate, ultimate and HHV analyses of mixed fuels

Sample	Proximate analysis $w_d/\%$			Ultimate analysis $w_{daf}/\%$					$Q_{HHV}/(MJ\cdot kg^{-1})$	
	A	V	FC	C	H	O	N	S	cal-V	exp-V
30S:70A	26.63	42.73	30.64	45.59	4.14	48.83	1.01	0.43	19.0	20.2
50S:50A	40.62	36.27	23.11	37.79	3.48	57.36	0.99	0.38	15.5	16.4
70S:30A	54.63	30.59	14.78	28.96	2.98	66.73	1.00	0.33	11.9	12.6
30S:70B	32.33	26.15	41.52	52.88	3.51	42.06	0.95	0.60	21.6	21.6
50S:50B	45.37	24.82	29.81	41.37	3.19	53.94	1.00	0.50	17.3	17.7
70S:30B	57.95	23.65	18.40	30.31	2.69	65.59	1.01	0.40	13.0	13.2
30S:70C	34.17	14.88	50.95	50.44	2.49	46.04	0.67	0.36	21.6	21.7
50S:50C	45.80	17.22	36.98	40.24	2.35	56.36	0.72	0.33	17.3	17.4
70S:30C	57.69	19.01	23.30	30.79	2.18	65.91	0.82	0.30	13.0	13.2

note: V, volatile matters; A, ash; FC, fixed carbon; HHV, higher heating value; cal-V, calculated value; exp-V, experimental value; d, on dry base; daf, on dry ash-free base

2.3 混合燃烧及其协同效应

图4为水热污泥与各阶煤混合燃烧时的TG与DTG曲线,其中,包括实际与理论曲线;此外,混合燃料相关的特征温度点被整理在表5之中。由图4可知,混合燃料的最大失重速率均随着煤比例的增加而逐渐上升。同时,煤的添加也有利于减弱水热污泥挥发分的释出与燃烧行为,从而稳定混合燃料的燃烧过程,体现在将水热污泥单独燃烧时stage 2的失重峰整合为混燃时伴随stage 3阶段中宽失重峰的一个左侧弱肩峰。这可能是由于煤中重质挥发分的引入使得水热污泥中的轻质挥发分向高温段释出^[12]。另一方面,水热污泥的添加亦有利于降低煤

的着火点,并且加速其重质挥发分与固定碳的燃烧,这与Xie等^[22]和Muthuraman等^[23]的结论—致。由表5可知,三种煤的着火点均随着水热污泥的添加而依次下降,分别从328℃(coal A)、455℃(coal B)与539℃(coal C)降低为302、406和469℃。然而,相比于中低阶煤,高阶煤并不适于与水热污泥混合燃烧。这主要是因为水热污泥与高阶煤相对独立的燃烧特性使得其在stage 2的弱峰与stage 3的强峰之间存在着—段间隙,因而会对燃烧稳定性造成阻碍^[13]。

将混合燃料的实际曲线与理论曲线进行对比可以发现,水热污泥与低阶煤之间的协同效应较为明

显。除了燃烧稳定性得到提高以外,混合燃料的最大燃烧速率实际值也要高于其理论值,在水热污泥的混合比例为 30% (30S:70A)、50% (50S:50A) 和 70% (70S:30A) 的情况下分别可达 4.4%、16.1% 和 13.5% 的增幅。同时,从 TG 曲线可以观察到水热污泥能提高低阶煤的燃烧反应性,从而促使其更为彻底地燃烧并释放更多热量,这也解释了表 3 中水热污泥与低阶煤混燃对热值提升的协同作用^[4-22]。

Muthuraman 等^[23]认为,轻质挥发分的适量引入是提高燃烧反应性的关键。然而,这种协同作用随着煤阶的上升而逐渐减弱,当与高阶煤混燃时则完全消失。He 等^[10]猜测着可能是由于水热污泥与低阶煤的结构性质相似,因此在混燃过程中能体现出更好的协同作用;相比之下,中高阶煤的燃烧行为与水热污泥仍存在较大差异,使得两者间的协同反应有所减弱。

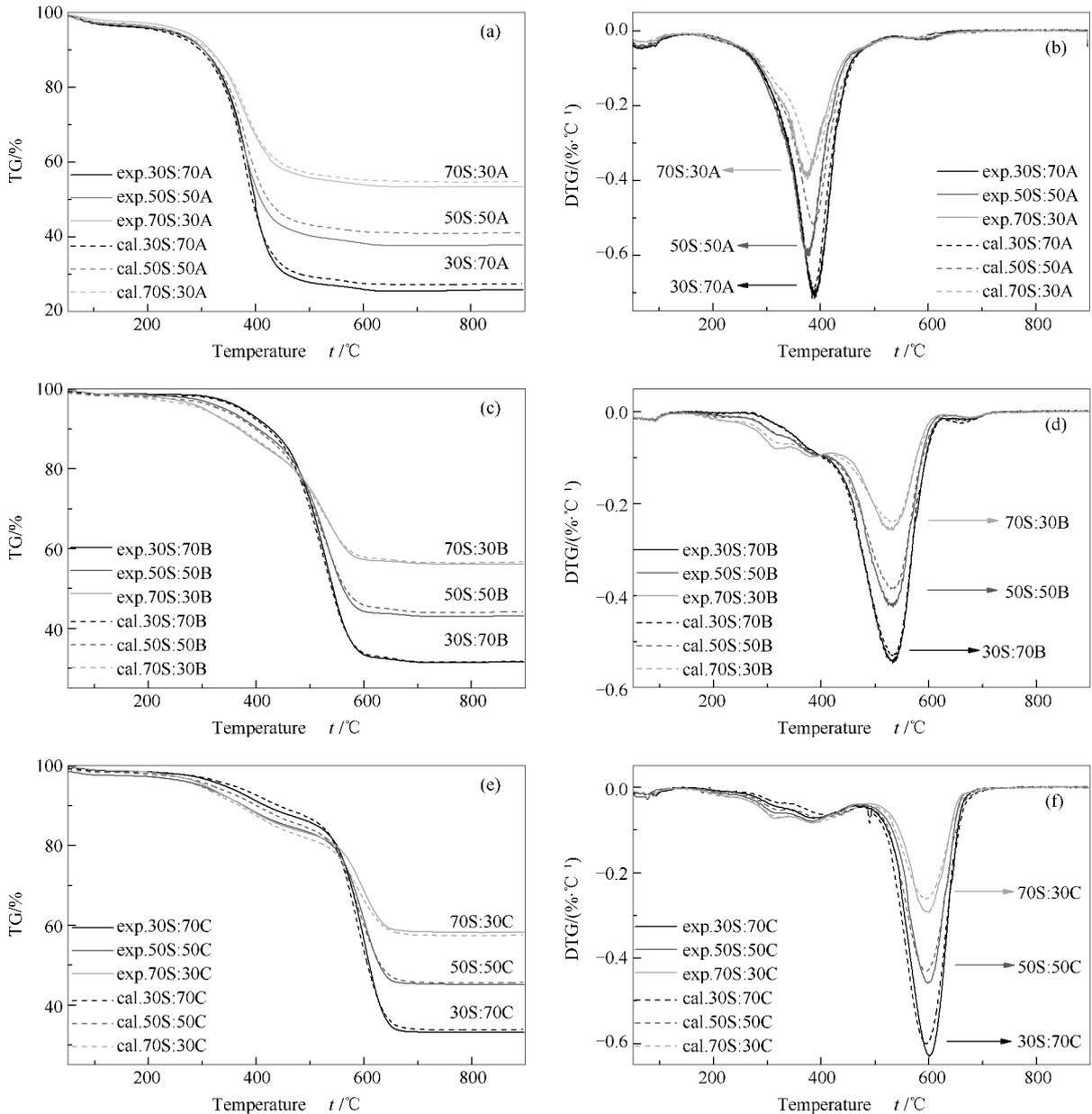


图 4 水热污泥与煤的混合燃烧曲线
Figure 4 Profiles of co-combustion behavior of blends

为了进一步研究混合燃烧过程中各阶段的协同作用,通过式(4)对 TG 实际与理论曲线进行偏差 (derivation) 分析,其偏差结果见图 5。

一般而言,当偏差为正值且大于 2% (置信度 98%) 时表示较低的失重速率以及较高的热量损失;因此,负偏差 (小于 -2%) 则反映了水热污泥与煤之

间较强的协同作用,有利于燃料间的混合燃烧^[4,10]。根据上述规则对 TG 曲线进行偏差分析可以发现,所有混合燃料的偏差值在初始的脱水阶段($<200\text{ }^{\circ}\text{C}$)内均小于 $\pm 2\%$,表明在此区间内没有协同反应发生,这可归因于其较高的着火点($>300\text{ }^{\circ}\text{C}$,见表5)^[24]。随后在 $300\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$,水热污泥与低阶煤之间出现较强的协同作用,这主要由两方面原因引起^[4,14,16,23]:一方面,水热污泥的轻质组分率先释出及燃烧,提高燃料颗粒的内部温度,从而加速了低阶煤中重质挥发分与固定碳的燃烧过程。

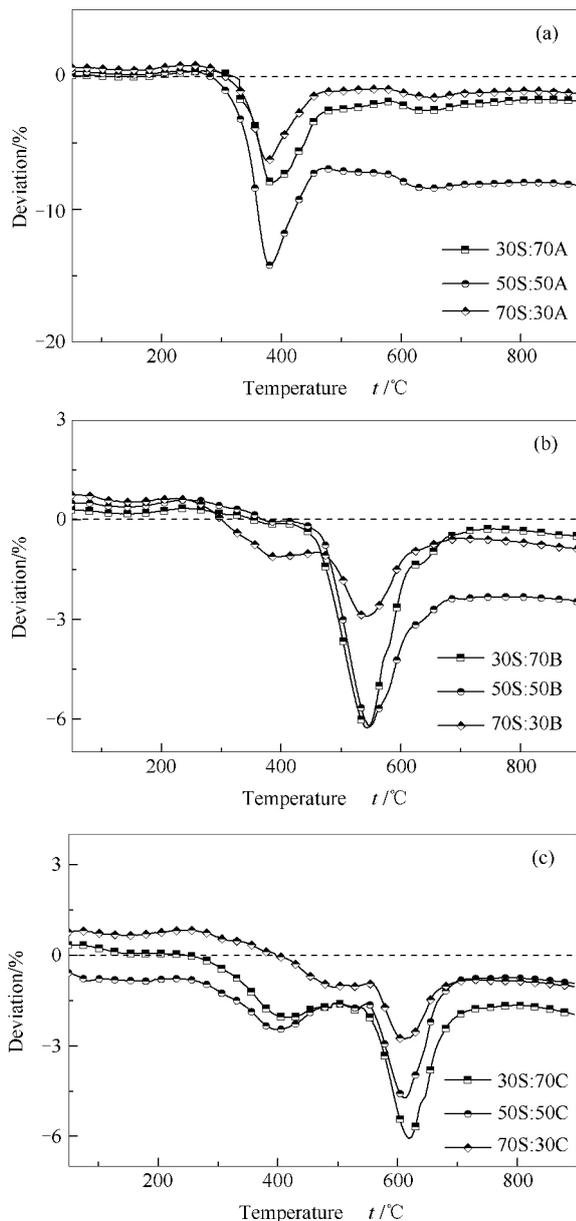


图5 水热污泥与煤的混合燃烧的协同效应

Figure 5 Variation of the derivation of mixed fuels in different blending ratio

另一方面,水热污泥中碱金属(K)与碱土金属(Mg、Ca)的催化作用。其中,当水热污泥与低阶煤的混合比例为50%时,其负偏差值达到最小值 -14.2% ,证明在该情况下两者间的协同作用最为强烈。相比之下,水热污泥与中高阶煤的协同反应主要发生在较高的温度段($450\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$),这可能是由于两者间的燃烧区间不一样而导致的。根据原料的燃烧曲线,水热污泥在低温段下($300\text{--}420\text{ }^{\circ}\text{C}$)先于中高阶煤燃烧,促使其混合燃料该温度段内发生微弱的协同作用,但是该协同作用会在水热污泥燃烧结束后迅速消失。随后在中高阶煤的主要燃烧区间($450\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$)内会由于(碱)碱土金属的催化作用而重新产生较强烈的协同作用,尽管其强度要弱于与低阶煤混合燃烧时^[14,16]。

2.4 混合燃料的动力学分析及其综合评价

2.4.1 动力学分析

基于原料及其混合燃料的DTG曲线,将其燃烧区间分为stage 2与stage 3等两个主要阶段,但其中的煤以及与低阶煤混合的燃料仅在stage 3阶段中出现明显的失重峰。因此,针对各自的燃烧区间计算出其活化能(E)与指前因子(A),从而分析其混燃过程中的燃烧反应。由表4可知,燃烧动力学一级模型能较好地拟合燃料混燃过程中的燃烧反应,其相关系数在 $0.9649\text{--}0.9990$ ^[9,10]。水热污泥在stage 1阶段的 E_1 (19.31 kJ/mol)要低于stage 2阶段的 E_2 (21.39 kJ/mol),说明stage 1阶段中轻质组分燃烧所需的能量要低于stage 2阶段中的重质挥发分及固定碳^[1,14]。此外,煤在stage 3阶段中的 E_2 与 A_2 均随着煤阶的提高而逐渐增加,由 60.09 kJ/mol 和 7.08 min^{-1} (coal A)上升至 97.15 kJ/mol 和 298.47 min^{-1} (coal B)与 136.85 kJ/mol 和 1344.17 min^{-1} (coal C)。这与各阶煤着火点的变化规律一致,说明相比于低阶煤,中高阶煤需要克服更大的能量壁垒才能发生燃烧反应^[10]。将水热污泥与煤混合后发现,混合燃料的活化能与指前因子均位于两种原料之间,并且随着水热污泥比例的增加而降低。这则证实了添加水热污泥能有效提高煤的反应活性并促进其燃烧过程。其中,水热污泥与低阶煤混合而成的燃料反应所需的活化能处于最低水平($30.20\text{--}50.82\text{ kJ/mol}$),更适宜作为燃料使用。

2.4.2 综合系数评价

综合燃烧性能(S)和燃烧稳定系数(R)是评价燃料燃烧性能的两个重要指标,其计算值见表5。相比于煤,水热污泥的综合燃烧性能与燃烧稳定系

数较低, 分别仅为 8.1×10^9 与 2.20×10^4 ; 而在煤之中, 以低阶煤的燃烧性能最佳 ($S: 1.535 \times 10^{11}$; $R: 2.044 \times 10^5$)。综合而言, 通过混合水热污泥与低阶煤而成

的燃料在燃烧性能上具有较大的优势, 并且其混合比例以 30 (hydrochar): 70 (coal A) 与 50 (hydrochar): 50 (coal A) 为宜。

表 4 水热污泥与煤混合燃烧的动力学参数

Table 4 Co-combustion kinetic parameters for hydrochar and coals

Sample	Stage 2				Stage 3			
	region/°C	$E_1 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	A_1 / min^{-1}	R^2	region/°C	$E_2 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	A_2 / min^{-1}	R^2
Hydrochar	150-370	19.31	0.02	0.9649	370-600	21.39	0.02	0.9710
Coal A	-	-	-	-	240-500	60.09	7.08	0.9791
Coal B	-	-	-	-	375-625	97.15	298.47	0.9964
Coal C	-	-	-	-	500-700	136.85	1344.17	0.9896
30S: 70A	-	-	-	-	220-530	50.82	32.46	0.9925
50S: 50A	-	-	-	-	230-520	39.23	5.44	0.9843
70S: 30A	-	-	-	-	225-515	30.20	0.12	0.9712
30S: 70B	260-420	40.23	0.02	0.9939	420-625	84.34	50.38	0.9846
50S: 50B	200-410	30.20	<0.01	0.9990	410-625	68.77	4.64	0.9793
70S: 30B	185-445	20.93	<0.01	0.9759	445-625	60.22	1.35	0.9803
30S: 70C	250-485	26.97	<0.01	0.9993	485-690	125.50	1098.58	0.9981
50S: 50C	225-480	21.21	<0.01	0.9978	480-690	107.09	903.05	0.9950
70S: 30C	225-480	20.92	<0.01	0.9842	480-690	99.20	797.74	0.9838

note: E_1 and A_1 are the activation energy and pre-exponential factor for stage 2, respectively, while E_2 and A_2 are for stage 3

表 5 水热污泥与煤混合燃烧的性能评价

Table 5 Combustibility index values for hydrochar and coals

Sample	Characteristic temperature ($t / ^\circ\text{C}$)			DTG / ($\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)		$S \times 10^{10}$	$R \times 10^4$
	t_i	t_b	t_{\max}	$(dw/dt)_{\max}$	$(dw/dt)_{\text{mean}}$		
Hydrochar	249	600	390	0.10	0.03	0.81	2.20
Coal A	328	626	395	0.94	0.11	15.35	20.44
Coal B	455	715	552	0.75	0.10	5.07	11.67
Coal C	539	740	608	0.86	0.10	4.00	12.15
30S: 70A	322	495	387	0.69	0.08	10.76	15.31
50S: 50A	303	486	375	0.60	0.07	9.41	13.74
70S: 30A	302	478	375	0.39	0.05	4.47	8.93
30S: 70B	450	624	533	0.55	0.08	3.48	8.86
50S: 50B	427	615	532	0.42	0.07	2.62	6.78
70S: 30B	406	612	530	0.25	0.05	1.24	4.05
30S: 70C	522	685	600	0.63	0.08	2.70	9.02
50S: 50C	515	678	600	0.46	0.06	1.54	6.58
70S: 30C	469	675	597	0.29	0.05	0.29	4.17

3 结 论

研究分析了原料的基础理化特性及其单独燃烧过程, 发现水热处理能脱除污泥中大量的轻质组分并提高其芳构化程度, 使得其燃料行为与煤相似; 同时, 水热过程中富集于固相上的(碱)碱土金属亦有利于燃烧过程的催化作用。此外, 煤在燃烧过程中的主要失重区间随着煤阶的上升而逐渐增大, 其着火点分别为 328°C (coal A)、 455°C (coal B) 和 539°C (coal C)。

随后在水热污泥与煤的混合燃烧过程中, 水热污泥中适量轻质挥发分的引入能降低煤发生燃烧反应所需要的活化能, 从而提高煤的反应活性并使其更为彻底地燃烧。相比于中高阶煤而言, 低阶煤的主要燃烧区间与水热污泥相近, 因而在混燃过程中的协同作用最为明显。这体现在其更高的热值 ($5.8\% - 6.3\%$) 及更快的失重速率 ($4.4\% - 16.1\%$)。综合燃料的综合燃烧性能与燃烧稳定系数而言, 水热污泥与低阶煤混合而成燃料具有较大的优势, 并

且其混合比例以 30% (hydrochar) : 70% (coal A) 与 50% (hydrochar) : 50% (coal A) 为宜。

参考文献

- [1] PARSHETTI G K, LIU Z G, JAIN A, SRINIVASAN M P, BALASUBRAMANIAN R. Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy production with coal[J]. *Fuel*, 2013, **111**: 201-210.
- [2] LEE Y J, LEE D W, PARK J H, BAE J S, KIM J G, KIM J H, PARK S J, JEON C H, CHOI Y C. Two-in-one fuel combining sewage sludge and bioliquid[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2016, **4**(6): 3276-3284.
- [3] WANG Z Q, HONG C, XING Y, LI Y F, FENG L H, JIA M M. Combustion behaviors and kinetics of sewage sludge blended with pulverized coal: With and without catalysts[J]. *Waste Manage*, 2018, **74**: 288-296.
- [4] XIE C D, LIU J Y, XIE W M, KUO J H, LU X W, ZHANG X C, HE Y, SUN J, CHANG K L, XIE W H, LIU C, SUN S Y, BUYUKADA M, EVRENDILEK F. Quantifying thermal decomposition regimes of textile dyeing sludge, pomelo peel, and their blends[J]. *Renewable Energy*, 2018, **122**: 55-64.
- [5] 张光义, 马大朝, 彭翠娜, 许光文. 水热处理抗生素菌渣制备固体生物燃料[J]. *化工学报*, 2013, **64**(10): 3741-3749. (ZHANG Guang-yi, MA Da-zhao, PENG Cui-na, XU Guang-wen. Hydrothermal treatment of antibiotic mecelial dregs for solid bio-fuel preparation[J]. *J Chem Ind Eng*, 2013, **64**(10): 3741-3749.)
- [6] 庄修政, 黄艳琴, 阴秀丽, 吴创之. 基于响应面法优化污泥燃料的水热制备工艺[J]. *新能源进展*, 2017, (05): 325-332. (ZHUANG Xiu-zheng, HUANG Yan-qin, YIN Xiu-li, WU Chuang-zhi. Optimization of hydrothermal process for solid fuel derived from sewage sludge by response surface methodology[J]. *Adv New Renewable Energy*, 2017, **5**(5): 325-332.)
- [7] 庄修政, 黄艳琴, 阴秀丽, 吴创之. 污泥水热处理制备清洁燃料的研究进展[J]. *化工进展*, 2018, **37**(1): 311-318. (ZHUANG Xiu-zheng, HUANG Yan-qin, YIN Xiu-li, WU Chuang-zhi. Research on clean solid fuel derived from sludge employing hydrothermal treatment[J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2018, **37**(1): 311-318.)
- [8] ZHAO P T, SHEN Y F, GE S F, CHEN Z Q, YOSHIKAWA K. Clean solid biofuel production from high moisture content waste biomass employing hydrothermal treatment[J]. *Appl Energy*, 2014, **131**: 345-367.
- [9] HE C, GIANNIS A, WANG J Y. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior[J]. *Appl Energy*, 2013, **111**(11): 257-266.
- [10] HE C, WANG K, YANG Y, WANG J Y. Utilization of sewage-sludge-derived hydrochars toward efficient cocombustion with different-rank coals: Effects of subcritical water conversion and blending scenarios[J]. *Energy Fuels*, 2014, **28**(9): 6140-6150.
- [11] ZHUANG X, ZHAN H, HUANG Y, SONG Y, YIN X, WU C. Conversion of industrial biowastes to clean solid fuels via hydrothermal carbonization (HTC): Upgrading mechanism in relation to coalification process and combustion behavior[J]. *Bioresour Technol*, 2018, **267**: 17-29.
- [12] OTERO M, GOMEZ X, GARCIA A I, MORAN A. Effects of sewage sludge blending on the coal combustion: A thermogravimetric assessment[J]. *Chemosphere*, 2007, **69**(11): 1740-1750.
- [13] LIU Z G, QUEK A, HOEKMAN S K, SRINIVASAN M P, BALASUBRAMANIAN R. Thermogravimetric investigation of hydrochar-lignite co-combustion[J]. *Bioresour Technol*, 2012, **123**: 646-652.
- [14] LIN Y, LIAO Y, YU Z, FANG S, MA X. The investigation of co-combustion of sewage sludge and oil shale using thermogravimetric analysis[J]. *Thermochim Acta*, 2017, **653**: 71-78.
- [15] SMITH A M, SINGH S, ROSS A B. Fate of inorganic material during hydrothermal carbonisation of biomass: Influence of feedstock on combustion behaviour of hydrochar[J]. *Fuel*, 2016, **169**: 135-145.
- [16] CHEN W D, WANG F, KANHAR A H. Sludge acts as a catalyst for coal during the Co-combustion process investigated by thermogravimetric analysis[J]. *Energies*, 2017, **10**(12): 1-6.
- [17] CAO J P, LI L Y, MORISHITA K, XIAO X B, ZHAO X Y, WEI X Y, TAKARADA T. Nitrogen transformations during fast pyrolysis of sewage sludge[J]. *Fuel*, 2013, **104**(2): 1-6.
- [18] ZHUANG X Z, HUANG Y Q, SONG Y P, ZHAN H, YIN X L, WU C Z. The transformation pathways of nitrogen in sewage sludge during hydrothermal treatment[J]. *Bioresour Technol*, 2017, **245**: 463-470.
- [19] MAGDZIARZ A, DALAI A K, KOZINSKI J A. Chemical composition, character and reactivity of renewable fuel ashes[J]. *Fuel*, 2016, **176**: 135-145.
- [20] SONIBARE O O, HAEGER T, FOLEY S F. Structural characterization of Nigerian coals by X-ray diffraction, Raman and FT-IR spectroscopy[J]. *Energy*, 2010, **35**(12): 5347-5353.
- [21] BAYSAL M, YURUM A, YILDIZ B, YURUM Y. Structure of some western Anatolia coals investigated by FT-IR, Raman, C-13 solid state NMR spectroscopy and X-ray diffraction[J]. *Int J Coal Geol*, 2016, **163**: 166-176.
- [22] XIE C D, LIU J Y, ZHANG X C, XIE W M, SUN J, CHANG K L, KUO J H, XIE W H, LIU C, SUN S Y, BUYUKADA M, EVRENDILEK F. Co-combustion thermal conversion characteristics of textile dyeing sludge and pomelo peel using TGA and artificial neural networks[J]. *Appl Energy*, 2018, **212**: 786-795.
- [23] MUTHURAMAN M, NAMIOKA T, YOSHIKAWA K. A comparison of co-combustion characteristics of coal with wood and hydrothermally treated municipal solid waste[J]. *Bioresour Technol*, 2010, **101**(7): 2477-2482.
- [24] XIE W H, HUANG J L, LIU J Y, ZHAO Y J, CHANG K L, KUO J H, HE Y, SUN J, ZHENG L, XIE W M, SUN S Y, BUYUKADA M, EVRENDILEK F. Assessing thermal behaviors and kinetics of (co-) combustion of textile dyeing sludge and sugarcane bagasse[J]. *Appl Therm Eng*, 2018, **131**: 874-883.