

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.20191419

城市污泥/褐煤共水热碳化产物的热化学转化特性及规律研究

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

(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; ³中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 污泥和褐煤通过共水热碳化预处理以制备高品质固体燃料, 为污泥和低阶煤的有效处理提供了一种可行方案。本研究主要考察了城市污泥 (SS) 和褐煤 (LC) 在不同温度下 (120, 180, 240 和 300°C) 进行共水热碳化制得的固相产物 (水热炭) 的热化学转化特性和规律, 包括燃烧、热解和半焦 CO₂ 气化过程, 并分析了这些过程中的协同作用。结果表明, 共水热碳化预处理对城市污泥和褐煤的热利用行为有显著影响。一方面, 共水热碳化处理后的水热炭相对其计算值具有更高的产率、煤化程度、热值等, 同时具有更低的灰分含量。另一方面, 混合物水热炭在燃烧、热解和半焦 CO₂ 气化过程均表现出一定的协同作用 (促进燃烧和热解行为, 降低气化活性), 且水热温度在 240°C 附近时, 这种作用最为明显。鉴于热解和气化过程的协同效果均低于燃烧过程, 共水热碳化产物被认为更适合用于燃烧。这些发现表明, 将共水热碳化改性提质处理与后续热化学工艺相结合, 对于能源的产生和有机废弃物的利用都有一定的积极意义。

关键词: 城市污泥; 褐煤; 共水热碳化; 燃烧特性; 热解反应性; 半焦 CO₂ 气化; 协同作用

中图分类号: TK 6

文献标志码: A

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):

文章编号: 0438-1157 (2020) 05-2320-13



Investigation on thermochemical conversion characteristics and regularity of co-hydrothermal carbonization solid fuel from sewage sludge and lignite

SONG Yanpei^{1,3}, ZHUANG Xiuzheng^{1,3}, ZHAN Hao², XU Bin^{1,3}, YIN Xiuli¹, WU Chuangzhi^{1,3}

(¹Key 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, Guangdong, China; ²State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangdong Key Laboratory of Environmental Protection and Resource Utilization, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; ³University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The sludge and lignite are pretreated by co-hydrothermal carbonization to prepare high-quality solid fuel, which provides a feasible solution for the effective treatment of sludge and low-rank coal. This study mainly investigated the thermochemical conversion characteristics and regularity of solid phase products (hydrochars) prepared by Co-HTC of sewage sludge (SS) and lignite (LC) at different temperatures (120, 180, 240 and 300°C). Experiments included combustion, pyrolysis and char CO₂-gasification processes, and the synergistic effects in

收稿日期: 2019-11-25 修回日期: 2020-01-16

通信作者: 阴秀丽 (1968—), 女, 博士, 研究员, xlyin@ms.giec.ac.cn

第一作者: 宋艳培 (1994—), 女, 硕士研究生, songyp@ms.giec.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51676195); 广东省自然科学基金项目 (2017B030308002); 广州市科技计划项目 (201904010098)

引用本文: 宋艳培, 庄修政, 詹昊, 徐彬, 阴秀丽, 吴创之. 城市污泥/褐煤共水热碳化产物的热化学转化特性及规律研究[J]. 化工学报, 2020, 71(5): 2320-2332

Citation: SONG Yanpei, ZHUANG Xiuzheng, ZHAN Hao, XU Bin, YIN Xiuli, WU Chuangzhi. Investigation on thermochemical conversion characteristics and regularity of co-hydrothermal carbonization solid fuel from sewage sludge and lignite[J]. CIESC Journal, 2020, 71(5): 2320-2332

these processes were also analyzed. The results show that Co-HTC pretreatment has some significant effects on the thermal behavior of SS and LC. On the one hand, compared with the calculated value, the hydrochars after co-hydrothermal carbonization have higher yield, fuel rate, coalification degree, calorific value, *etc.*, and they have lower ash content. On the other hand, all hydrochars have a certain synergistic effects in combustion, pyrolysis and char CO₂-gasification (promoting combustion and pyrolysis behavior, reducing gasification activity), and when the hydrothermal temperature is around 240°C, these synergistic effects are most obvious. Given that the synergistic effects of the pyrolysis and gasification processes are lower than the combustion process, co-hydrothermal carbonization products are considered to be more suitable for combustion. These findings indicate that the combination of the upgrading of Co-HTC with subsequent thermochemical processes has positive implications for the generation of energy and the utilization of organic wastes.

Key words: sewage sludge; lignite; co-hydrothermal carbonization; combustion characteristics; pyrolysis reactivity; CO₂-gasification; synergistic effect

引 言

污泥的减量化和资源化处理一直是国内外学者研究的焦点,在现有的燃煤发电厂中常将其与煤粉进行掺烧以获得更有效的利用^[1]。然而,由于两种原料密度和性质的差异,会带来燃烧及受热的不均匀性,降低燃烧效率甚至损害设备^[2-4]。同时,污泥高含水率、低能量密度等缺陷特征,决定了其作为固体燃料使用前需进行一定的预处理。近年来,水热碳化技术作为一种通过热化学方式将湿废弃物转化为固体燃料的预处理手段,受到了广泛的重视。实际上,由于水蒸气的存在以及高温高压条件与煤自然成熟过程相似,水热过程又被认为是煤自然成熟过程的模拟^[5-6]。Zhuang等^[7-8]研究表明,水热碳化法处理污泥可以显著降低污泥的含水率并提高其燃料特性。Liao等^[9-10]学者报道称,在150~350°C之间对褐煤进行水热碳化处理,可使其有机含氧官能团和无机组分得到去除,煤阶提升,热稳定性增加。基于上述考虑,本研究提出了将褐煤与污泥进行共水热碳化预处理,为后续热化学工艺提供更合适的固体燃料。

利用共水热碳化预处理工艺生产固体水热炭燃料的可行性已经得到了一些研究者的讨论,普遍认为两种不同特性原料的共水热碳化比其单独水热处理具有更多的优势^[2,11-12]。本课题组前期的研究也证实了共水热碳化处理不仅能提高污泥-褐煤的混合均匀性、降低混合成本,而且此过程中可能产生一定的协同作用从而改善其燃料特性^[13]。然而,先前的研究主要集中在共水热碳化产物的形成过程和作用机理、水热炭的特性表征以及后续的燃烧

或共燃行为,缺少对水热炭的热解和气化反应性的同步研究^[14]。基于此,以城市污泥(SS)和褐煤(LC)为原料进行共水热碳化预处理,研究不同水热温度对固相产物(水热炭)的燃烧行为、热解和半焦CO₂气化特性的影响及这些过程中的协同效应。研究结果不仅能为进一步优化共水热碳化过程提供理论依据,而且对水热炭的实际热应用工程具有指导意义。

1 材料与amp;方法

1.1 实验原料

本研究选用城市污泥(SS,广州市某污水处理厂)和褐煤(LC,吉林某煤厂)作为原料。样品收集后在105°C下干燥24 h,随后将样品粉碎并筛分至所需的粒度(< 300 μm)。由于先前的研究^[6,11,15-16]表明50%(mass)生物质与50%(mass)煤共水热碳化制得的水热炭具有较佳的燃料特性和最大的协同作用,因此取部分污泥和褐煤以1:1比例混合均匀,混合物命名为mixture。将三种样品再烘至恒重并置于密封的干燥容器内备用。污泥和褐煤原料的基本性质如表1所示。

1.2 水热碳化过程

水热碳化实验在250 ml水热反应釜(SLM250, Senlang Co., Ltd, China)中进行。分别将10 g SS, 10 g LC或10 g mixture与100 ml纯水混合均匀后置于釜内并密封,实验开始前,用高纯氩气(99.999%)吹扫10 min以确保釜内为惰性气氛。随后,将反应釜的温度由室温升至设定值(120, 180, 240和300°C)并恒温30 min,该过程中磁力搅拌转速始终保持在300 r·min⁻¹以保证物料受热均匀。反应结束后关闭

电源,将反应釜取出使其自然冷却至 85℃以下,釜内固液混合物可经真空抽滤、干燥、研磨等一系列处理获得 187.5 μm 的固相产物(水热炭)待分析。

1.3 理化性能分析

1.3.1 基本特性 原料和水热炭的工业分析、元素分析、高位热值(HHV)分别通过马弗炉(MXX1100-30, Shmicrox Co., Ltd., China)、元素分析仪(Vario EL cube, Elementar analyser, Germany)、自动量热仪(IKA C6000, Germany)进行测定,其中氧元素通过差减法计算。每组实验重复三次,以确保实验结果的准确性与可信度,误差被控制在 2% 以内。

1.3.2 非等温热分析 利用热重分析仪(SDT 650, TA Instruments Co., Ltd., America)测定原料和水热炭的非等温热失重过程,每次实验称取约 5 mg 样品置于坩埚内,燃烧、热解和半焦 CO₂ 气化分别按以下程序进行。

(1)燃烧 在空气气氛下(100 ml·min⁻¹)将样品由室温(30℃)升至 900℃,升温速率为 10℃·min⁻¹,此过程中的失重量与失重速率分别记为 TG[% (mass)] 与 DTG[% (mass)·℃⁻¹]。根据 TG-DTG 曲线中的特征温度和典型失重率,进一步计算了综合燃烧指数(S)^[8],以评价固体燃料的总体燃烧反应性

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

式中,(dw/dt)_{max} 和 (dw/dt)_{mean} 分别为燃烧过程的最大失重速率和平均失重速率,% (mass)·min⁻¹;T_i 代表着火温度,℃;T_b 代表燃尽温度,℃。

(2)热解 在 N₂ 气氛下(100 ml·min⁻¹)将样品由室温加热至 1100℃,升温速率为 10℃·min⁻¹。为了定量评价样品的热解特性,定义一个综合热解指数(D)^[14]来比较各样品热解过程的释放特点

$$D = \frac{(dw/dt)_{\max} (dw/dt)_{\text{mean}} M_1}{T_i T_m \Delta T_{1/2}} \quad (2)$$

式中,(dw/dt)_{max} 和 (dw/dt)_{mean} 分别为热解过程的最大失重速率和平均失重速率,% (mass)·min⁻¹;M₁ 是热解质量损失量,% (mass),M₁=1-M_r/100 [M_r 是热解后残渣量,% (mass)];T_i 代表着火温度,℃;T_m 代表最大失重速率对应的温度点,℃;ΔT_{1/2} 为(dw/dt)_{max}/(dw/dt)_{mean}=0.5(半峰宽)时的温度,℃。

(3)半焦 CO₂ 气化 先将样品在 N₂ 气氛下(100 ml·min⁻¹)由室温以 10℃·min⁻¹ 的速率升至 1100℃,在此温度恒温 5 min,然后将气氛切换为 100 ml·min⁻¹ 的 CO₂,并保温 1 h。在这个过程中,碳转化率

被定义为 X,气化反应活性被定义为 R,如式(3)和式(4)

$$X = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_{\text{ash}}} \quad (3)$$

$$R = \frac{-1}{W_0 - W_{\text{ash}}} \frac{dW}{dt} = \frac{dX}{dt} \quad (4)$$

式中,W₀ 为气化温度为 1100℃时样品的初始质量百分比,%;W 为保温阶段的任意时刻 t 时的样品质量百分比,%;W_{ash} 为气化完成时的灰分质量百分比,%。通常情况下,采用碳转化率 50% 时所需要的时间 Time X₅₀ 和最大反应活性 R_{max} 两个参数来表征燃料的半焦气化特性^[14,17]。

燃烧和热解过程中的三个特征温度点可由 TG 和 DTG 曲线进一步得到,其中 T_m 指 DTG 曲线上失重速率最大时所对应的温度;T_b 是指 DTG 曲线开始趋近于零并保持不变时所对应的温度;T_i 则是 TG 曲线上 T_m 所对应点的切线与脱水阶段结束瞬间点的水平延长线相交时所对应的温度。

此外,为检验两种原料在共水热碳化过程的协同作用,常将实验值与假设样品单独水热处理的物理混合物的理论计算值进行偏差(deviation)分析。以混合物在 180℃ 时共水热碳化为例,水热炭的理论计算失重量(TG_{cal-180})和偏差(deviation₁₈₀)分别如式(5)、式(6)所示

$$\text{TG}_{\text{cal}-180} = 0.5 \text{TG}_{\text{SS}-180} + 0.5 \text{TG}_{\text{LC}-180} \quad (5)$$

$$\text{deviation}_{180} = \frac{(\text{TG}_{\text{exp}-180} - \text{TG}_{\text{cal}-180})}{\text{TG}_{\text{cal}-180}} \times 100\% \quad (6)$$

式中,0.5 是 SS 和 LC 的混合比例,TG_{SS-180} 和 TG_{LC-180} 分别代表 SS-180 和 LC-180 的失重量,TG_{exp-180} 是 Mix-180 的失重量。其他参数的理论计算值和偏差可以通过替换式(5)、式(6)中的“失重量(TG_{x-x})”求得。

2 结果与讨论

2.1 原料和水热炭的基本特性

原料和水热炭的基本特性分析如表 1 所示,包括水热炭产率、工业分析、元素分析与热值等。水热碳化处理后三种原料的水热炭产率均随温度升高而降低,在 300℃ 时分别降至 68.00% (SS-300)、80.36% (LC-300) 和 74.88% (Mix-300)。这是由于水热处理过程原料中的部分有机物容易分解到液相和气相,且随水热温度的提高这种分解能力进一步增强。同时,在共水热碳化过程中,混合物的水

表1 原料和水热炭的理化特性

Table 1 Physicochemical properties of feedstocks and their derived hydrochars

Sample	Yield /%	Proximate analysis /%(mass, db)			Ultimate analysis /%(mass, daf)					HHV/ (MJ·kg ⁻¹)	
		(mass, db)	A	VM	FC	C	H	O	N		S
SS	SS-Raw	/	56.24	39.15	4.61	48.53	8.07	34.49	7.52	1.40	9.38
	SS-120	88.34	61.22	34.30	4.48	49.77	8.16	34.19	6.42	1.45	8.23
	SS-180	74.92	70.40	26.13	3.47	52.81	8.39	31.56	5.70	1.53	6.65
	SS-240	70.45	76.21	20.27	3.52	56.18	8.83	27.90	5.44	1.64	5.70
	SS-300	68.00	79.44	17.08	3.48	58.32	9.04	25.67	5.16	1.80	5.02
LC	LC-Raw	/	6.97	50.65	42.38	65.10	5.68	27.37	1.41	0.43	23.95
	LC-120	95.41	6.59	50.07	43.34	65.67	5.28	27.32	1.36	0.36	24.38
	LC-180	93.59	6.67	49.25	44.08	66.73	5.23	26.35	1.34	0.35	24.42
	LC-240	89.46	6.81	48.95	44.24	67.60	5.23	25.53	1.33	0.31	24.74
	LC-300	80.36	6.65	46.10	47.24	68.56	5.13	24.71	1.31	0.28	25.40
theoretical mixture	Mix-120(C)	91.88	33.91	42.18	23.91	57.72	6.72	30.76	3.89	0.91	16.31
	Mix-180(C)	84.26	38.53	37.69	23.77	59.77	6.81	28.95	3.52	0.94	15.55
	Mix-240(C)	79.95	41.51	34.61	23.88	61.89	7.03	26.72	3.38	0.98	15.22
	Mix-300(C)	74.18	43.05	31.59	25.36	63.44	7.09	25.19	3.24	1.04	15.21
mixture	Mix-120(E)	92.86	32.83	42.30	24.87	60.58	6.47	29.71	2.68	0.57	16.78
	Mix-180(E)	86.81	34.69	39.91	25.39	63.26	6.35	27.22	2.62	0.56	16.79
	Mix-240(E)	82.82	36.39	37.97	25.64	65.27	6.26	25.42	2.55	0.50	16.93
	Mix-300(E)	74.88	40.38	32.70	26.92	67.11	6.14	23.84	2.46	0.46	16.62

Note: VM, volatile matters; A, ash; FC, fixed carbon; db, on dry base; daf, on dry ash-free base; VM and O (oxygen) was calculated by difference.

热炭产率总是高于其理论计算值。一方面,污泥中金属或多孔结构的存在会影响缩聚反应,从而促进混合物水热炭产率的提高;另一方面,在共水热碳化过程中,褐煤表面存在的一些潜在凝结点能够增强污泥形成水热炭的能力^[11]。两者的相互作用使得混合物的水热炭产率表现出明显的协同效果。水热炭的挥发分含量也随温度的升高而逐渐降低,验证了水热过程的脱挥发分作用。与此同时,挥发分的脱除致使水热炭中灰分含量百分比增加^[18]。混合物水热炭的灰分含量相较于其理论计算值表现出一定的协同脱除效果,归因于褐煤的存在催化了更多脱羧反应,产生的酸性产物进一步促进了灰分的脱除^[11]。

相较于混合物的理论计算值,固定碳和C含量的升高反映了共水热碳化过程的协同提质效果。除了污泥的热值受其自身高的灰分含量影响而随水热温度的升高逐渐降低外,褐煤和混合物的热值均呈现不断增加的趋势(LC:从23.95升至25.40 MJ·kg⁻¹;mixture:从16.78升至16.93 MJ·kg⁻¹)。这是因为水热过程中,—C—O,—C—H等低能量的化学键会通过断键、芳构化等一系列反应生成—C=C等更高能量的化学键,从而提高了原料的单位放热

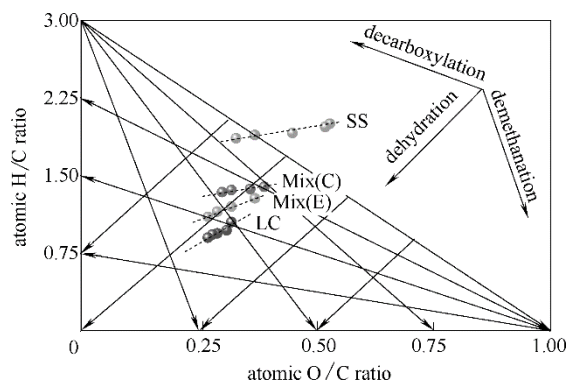


图1 原料和水热炭的煤化程度

Fig.1 Van Krevelen diagram for feedstocks and hydrochars

量。而Mix-300(E)的热值略有降低,是因为在这一过程中过高的水热温度脱除了大量的轻质挥发分,轻质挥发分的适量存在是提高燃烧反应性的关键^[2]。另一方面,可通过Van Krevelen图分析样品的H/C和O/C原子质量比以评价其煤化程度和反应路径^[19],如图1。脱羟基和脱羧基是水热过程的两种主要反应,随着水热温度的提升,原料中的大部分H与O原子分别以H₂O和CO₂的形式被脱除,使得煤阶参数(O/C和H/C)逐渐降低,从而有效地提高了原料的煤化程度^[16]。由于褐煤催化了更多的脱羧反

应,使得混合物的煤化程度相对提高,因此,混合物水热炭的热值较计算值略高。综合而言,通过共水热碳化制备水热炭被认为是更有益的,所得的水热炭相对其计算值具有更高的产率、煤化程度、热值等,而且具有更低的灰分含量。

2.2 共水热碳化对燃料燃烧行为的影响

2.2.1 燃烧行为 三种原料及其水热炭燃烧过程的TG和DTG曲线如图2所示,同时表2整理了各样品的特征温度点和综合燃烧指数。由图2(a)中的DTG曲线观察到,污泥的燃烧过程中除初始脱水阶

段(<150℃)外,还存在着对应于不同化学键氧化过程的三个峰。DTG₁(150~350℃)主要是由于有机物的脱挥发分或分解过程中气相产物的释放所致。由于污泥自身高的挥发分含量,以315℃为中心的峰比后两个分别以415℃和690℃为中心的峰更加显著;随着水热温度的升高,水热炭中的挥发分含量不断减少,体现为DTG₁峰逐渐减小。DTG₂(350~520℃)归因于固定碳的燃烧,受污泥水热处理后灰分含量百分比提高的影响,其固定碳含量有所降低,固定碳燃烧峰有所减小。此外,灰分含量的提

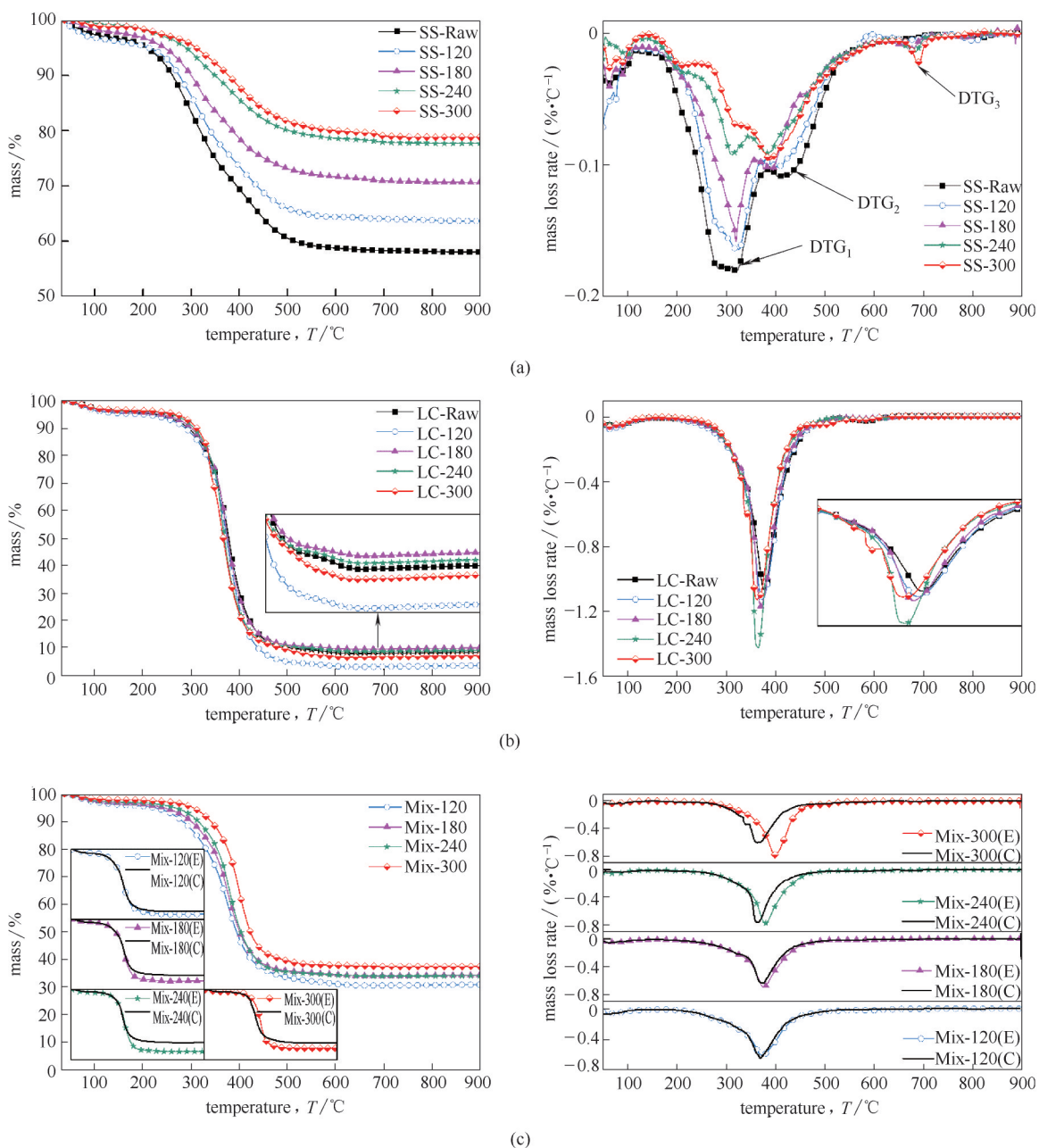


图2 原料及水热炭在燃烧过程的TG和DTG曲线

Fig.2 TG-DTG curves for combustion profiles of feedstocks and their derived hydrochars

高也致使燃烧后残渣量由 57.95% (SS) 增加至 78.83% (SS-300)。最后一个峰 (DTG₃) 位于 650~715℃, 在这一阶段碳酸盐和碱土矿物质及其他无机化合物发生热分解反应, 且随灰分含量的升高该峰值逐渐增大^[14]。如表 2 所示, 污泥水热处理后的 T_i 和 T_m 值均高于原料, 说明水热预处理后主要燃烧过程向更高的温度区间转移。

由图 2(b) 知, 褐煤的燃烧过程仅分为两个主要阶段: 150℃ 以下的峰值归因于水分的蒸发作用; DTG 曲线在 200~550℃ 仅有一个较大的峰值, 说明褐煤中可能含有更多的重质挥发分。重质挥发分的燃烧温度较高, 很容易被归纳到碳的燃烧过程中^[18]。因此, 褐煤的燃烧主要是基于重质挥发分和固定碳进行的, 重质挥发分相对高温的分解区间使其与碳的燃烧合并为一个峰, 这保证了褐煤燃烧过程中的稳定性。当水热温度低于 240℃ 时, 重质挥发分和碳燃烧的峰值随水热温度的升高而逐渐增大, 在 240℃ 时达到最大失重速率 ($14.12\% \cdot \text{min}^{-1}$); 当水热温度高于 240℃ 时, 趋势发生转变。由于水热温度低于 240℃ 时, 有机物的水解反应占主导地位, 生成大量中间体, 部分中间体通过聚合反应生成了更稳定的碳碳双键, 因而失重速率在不断增大; 当水热温度高于 240℃ 后, 过高的水热温度导致有机物总量不断减少, 因此燃烧速率有所下降^[18]。此外, T_i 值的提升和 T_m 值的轻微降低也说明了水热处理能够缩短水热炭的燃烧时间 (t_b)。 T_m 值的轻微降低可能是由于褐煤中无机盐或金属碳酸盐的分解所致^[12]。

图 2(c) 绘制了混合物燃烧过程的 TG 和 DTG 曲线, 包括实验曲线和计算曲线。该燃烧曲线和褐煤的燃烧更相似, 说明褐煤在混合物的燃烧过程中占主导地位。DTG 曲线仅有一个主要的燃烧峰, 这可能是由于褐煤中重质挥发分的引入促使污泥中的轻质挥发分发生再缩合反应并向高温段释出, 从而使混合物的燃烧过程变得更加稳定^[20]。相较于计算曲线, 混合物的共水热碳化过程中发生了一些协同作用。由 TG 曲线观察到, 混合物水热炭燃烧后的残渣量总是低于其相应条件下的计算值, 说明共水热碳化有效提高了原料的燃烧反应性, 促进混合物更彻底地燃烧并放出更多的热量。这也解释了混合物热值间的协同效应, 同时, 残渣量的变化趋势也与混合物中的灰分含量变化相一致^[21]。除燃烧稳定性得到提高外, 水热炭的最大燃烧速率也随着水

热温度的提高而逐渐高于计算值, 当水热温度为 300℃ 时, 最大燃烧速率相对于计算值提高了 33.90% (计算值: $5.84\% \cdot \text{min}^{-1}$; 实验值: $7.82\% \cdot \text{min}^{-1}$)。分析水热过程的特征温度点也发现随着水热温度的提高, 水热炭的 T_m 高于其相对应的计算值, t_b 则小于相应的计算值。由此说明, 由于原料之间的协同作用使得混合物水热炭的主要燃烧区间向高温段转移, 且燃烧过程更加充分和集中。

表 2 计算了各样品的综合燃烧指数 (S) 以进一步评价燃料的燃烧性能。对污泥而言, 随着水热温度的升高, 综合燃烧指数 S 由原料时的 2.65×10^{-8} 下降至 0.46×10^{-8} (SS-300), 这可能是由于水热处理后灰分含量的增加导致一些难以燃烧的矿物质堵塞了部分孔隙, 减少了其与空气的接触面积, 从而限制了水热炭的燃烧行为^[22]。而褐煤在水热处理后, 综合燃烧指数 S 呈轻微增加趋势并在水热温度为 240℃ 时达到最大值 (25.94×10^{-8})。正如预期, 混合物的综合燃烧指数均高于其计算值, 同样在 240℃ 时达到最大值 (计算值: 9.40×10^{-8} ; 实验值: 10.88×10^{-8})。

2.2.2 燃烧过程的协同效应 为了进一步明确混合物水热炭在燃烧过程中的协同效果, 根据式 (6) 对实验与计算 TG 曲线进行了偏差分析, 结果如图 3 所示。一般而言, 当偏差值 $> 2\%$ (置信度 98%) 时表示低的失重速率和高的热量损失; 当偏差值 $< -2\%$ 时则表示强烈的协同作用, 有利于混合物的燃烧过程^[3, 12]。根据上述规则, 可以明显观察到经过共水热碳化预处理的混合物由于具有较高的着火点 T_i ($> 310^\circ\text{C}$), 在初始燃烧阶段 ($< 300^\circ\text{C}$) 没有协同作用发生; 当燃烧温度高于 310℃, 表现出明显的协同作用。这是由于原料间的相互作用: ①褐煤催化了更多的脱羧反应, 提高了混合物的煤化程度, 从而加速了混合物的实际燃烧^[11]; ②污泥中轻质挥发分的率先释放与燃烧有效提高了褐煤的反应活性, 并促进混合物的燃烧过程^[3]。随着水热温度的提升, 协同作用不断增强, 在 240℃ 时负偏差值最大为 -22.07% , 说明污泥和褐煤在此温度附近达到最大协同效果; 当水热温度继续提高时, 由于挥发分总量不断减少, 导致过高的水热温度反而限制水热炭的后续燃烧行为, 如随着水热温度的提高, 挥发分燃烧和释放阶段 (300~400℃) 出现了较大的正偏差, 同时 Mix-300 的总体协同效果小于 Mix-240。因此, 考虑到水热炭的燃烧行为、综合燃烧指数和协同效

表2 原料及水热炭的特征温度点和综合燃烧指数

Table 2 Characteristic temperatures and combustibility indices of feedstocks and hydrochars

Sample	Residue / % (mass)	Characteristic temperatures /°C			t_b / min	$(dw/dt)_{max}$ / (% (mass) · min ⁻¹)	$(dw/dt)_{mean}$ / (% (mass) · min ⁻¹)	S×10 ⁸
		T_i	T_m	T_b				
SS-Raw	57.95	215.43	318.46	708.24	49.28	1.80	0.48	2.65
SS-120	63.57	219.87	315.88	712.55	49.27	1.64	0.42	1.99
SS-180	70.61	223.59	318.47	715.35	49.18	1.57	0.34	1.48
SS-240	77.66	247.57	383.97	717.72	47.02	0.91	0.26	0.53
SS-300	78.83	262.92	389.35	730.65	46.77	0.95	0.24	0.46
LC-Raw	8.58	322.06	378.80	505.06	18.30	10.54	1.05	21.14
LC-120	3.82	325.18	373.62	505.70	18.05	11.09	1.11	22.93
LC-180	10.18	330.56	371.04	504.84	17.43	11.66	1.03	21.82
LC-240	9.36	335.79	363.28	502.90	16.71	14.12	1.04	25.94
LC-300	7.48	337.32	363.07	481.35	14.40	11.17	1.06	21.69
Mix-120(C)	34.63	312.78	368.37	520.88	20.81	6.42	0.75	9.47
Mix-180(C)	40.41	314.02	375.96	517.34	20.33	6.18	0.68	8.30
Mix-240(C)	43.47	319.56	363.42	510.33	19.08	7.54	0.65	9.40
Mix-300(C)	43.47	323.33	365.79	507.10	18.38	5.84	0.65	7.04
Mix-120(E)	30.44	312.78	370.74	520.97	20.82	6.09	0.80	9.55
Mix-180(E)	34.52	314.02	378.54	517.91	20.39	6.74	0.75	9.93
Mix-240(E)	33.84	324.17	378.93	514.65	19.05	7.74	0.76	10.88
Mix-300(E)	38.03	348.63	397.25	510.48	16.19	7.82	0.71	8.98

Note: t_b is the burnout time, which runs from the time corresponding to T_i until the time corresponding to T_b .

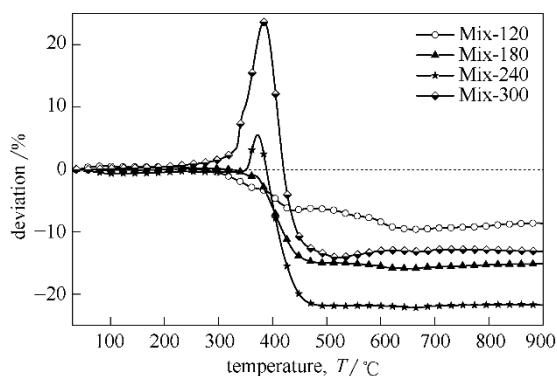


图3 混合物燃烧过程的实验与计算TG曲线偏差分析
Fig.3 Comparison between experimental and calculated TG curves of four blends for deviation profiles during combustion process

果等, Mix-240被认为更适合作为煤的替代燃料。

2.3 共水热碳化对燃料热解反应性的影响

2.3.1 热解特性 当载气为纯N₂时,除了一个类似于燃烧的简单热分解过程外,热解过程不包括样品的氧化过程,但包括一个热和氧效应结合的热化学过程^[14]。图4展示了原料和水热炭热解过程的TG和DTG曲线,同时,表3呈现了该过程中的特征温度点和综合热解指数。由图4(a)可知,污泥热解分为3个阶段:(1)150°C以下为水分析出阶段,该阶段总

失重量在4.5%以内。(2)150~550°C为挥发分析出阶段,最大失重速率发生在280°C附近,并在430°C附近伴随一个轻微右肩峰。这一阶段主要是污泥中有机物的化学键断裂及基团转化变性生成大量的可燃气体,并伴有可凝挥发分析出^[23]。整个挥发分析出阶段总失重量约为30%,是污泥热解过程的主要失重阶段。(3)550~750°C是先前产物(主要是焦油和焦炭)的二次裂解和灰分热解,在此阶段,焦油和焦炭发生广泛的分子碎裂,裂解成不凝气体产物,此阶段总失重量约3.0%。由于污泥中含有较多难热解物质,750°C后失重过程仍在继续^[24]。水热碳化后污泥的热解曲线在起始温度、终止温度和最大失重速率等方面发生了变化。随着水热温度升高到300°C,最大失重速率由原料时的1.54逐渐降低到0.61%·min⁻¹,而且当水热温度>180°C时,以280°C为中心的峰逐渐消失,430°C附近的右肩峰开始变得明显,再次证明了水热过程对轻质挥发分的脱除作用。先前的文献^[25-27]也报道了部分简单有机组分(如蛋白质、纤维素、半纤维素)会在水热碳化过程中分解为水溶性物质或生成更稳定的固体物质。同时,随着水热温度的提高,热解区间不断向高温区转移。

图4(b)为褐煤的热解失重曲线(TG)和失重速率曲线(DTG)。褐煤的热解不同于其燃烧过程,热解过程可分为三个阶段:(1)150℃以下的失重主要是褐煤中水分的脱除所致;(2)150~600℃失重过程最强烈,该阶段是褐煤的主要热解区间,主要为褐煤中大分子结构的裂解和部分有机物的分解反应^[28]; (3)600~830℃之间的峰在水热处理后变得更加强烈和陡峭,这一结果再次表明,水热碳化过程中产生了更多的固定碳和新化合物^[14]。随着水热温度的提高,水热炭的两个热解峰相较于原料(421.67和658.43℃)也轻微向高温区转移,当水热温度为300℃时,两个热解峰分别为440.18和

660.71℃,这意味着水热预处理使得热解过程更加稳定。正如表3所呈现的热解过程参数,水热炭的 T_1 值随着水热温度的提高而逐渐提高,与燃烧过程相似;此外,褐煤的热解起始温度略高于污泥,这主要是因为褐煤的官能团结构比污泥复杂,发生断裂分解需要更高的温度^[29]。

图4(c)绘制了混合物热解过程的理论与实验TG-DTG对比曲线。从TG曲线观察到,除Mix-120外,其余三个混合物的实验TG曲线的失重率均大于其相应的计算曲线。这是因为褐煤在热解过程中主要发生缩合和裂解两种竞争反应,污泥热解产生 H_2 所需的温度比褐煤的低,其先产生的 H_2 抑制褐

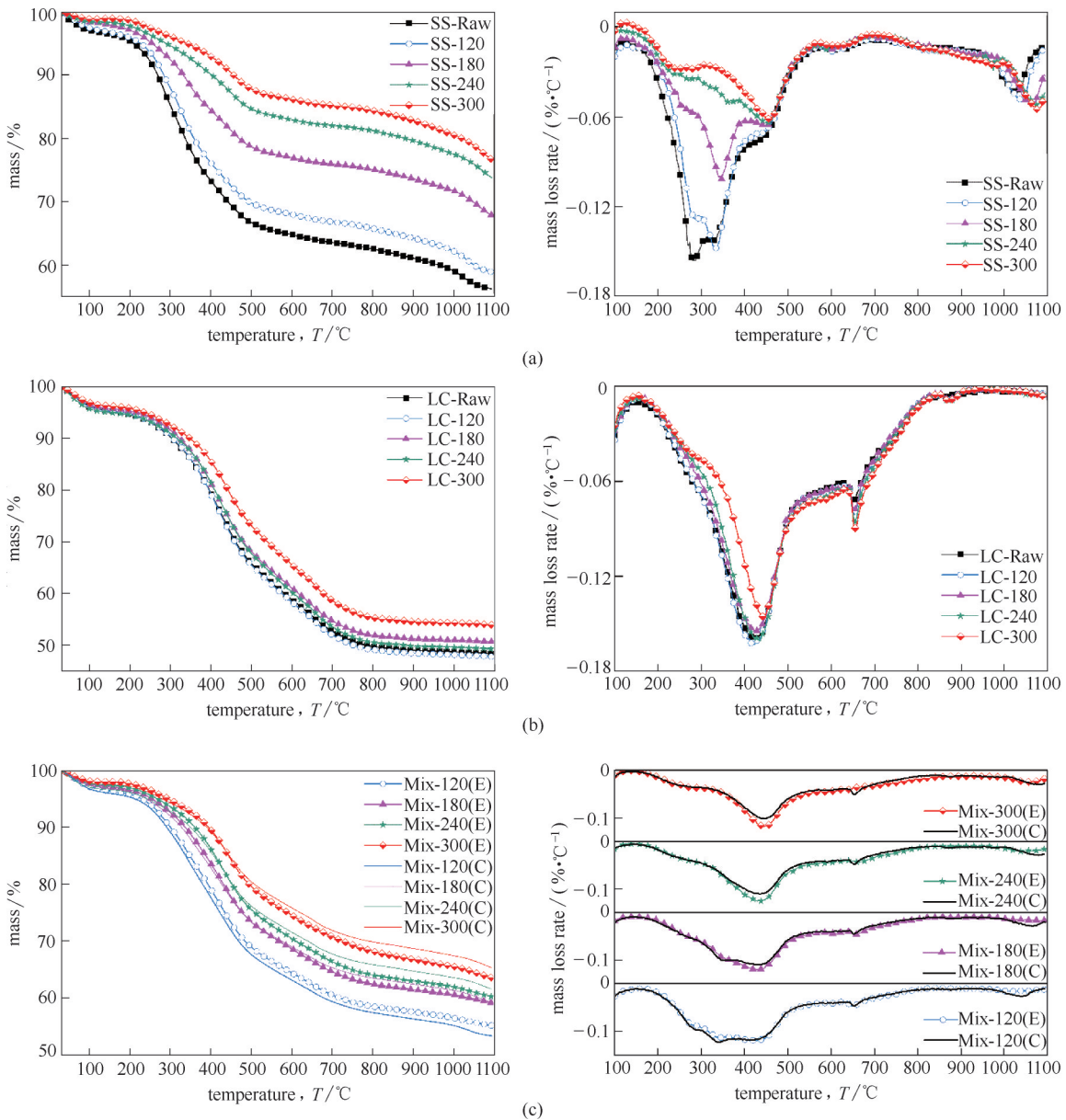


图4 原料及水热炭在热解过程的TG和DTG曲线

Fig.4 TG-DTG curves for pyrolysis profiles of feedstocks and their derived hydrochars

煤缩合反应的发生,从而在一定程度上促进褐煤裂解反应的发生,最终加快了热解过程的失重速率;此外,污泥中存在的碱金属元素等对热解过程有一定催化作用,能促进混合物热解并释放出气体产物^[30]。DTG曲线的对比也证实热解过程发生了一定的协同作用。与此同时,可以明显观察到随着水热温度的升高,主要热解区间向高温区转移,DTG曲线上最大失重速率所对应的温度由424.89℃转移至448.45℃,同时 T_i 值提高、 T_b 值降低,这些都说明了共水热碳化预处理促使后续热解过程更加稳定且集中,尤其是当水热温度 $>180^\circ\text{C}$,该过程的协同效果更为明显。

综合热解指数(D)可以用来描述样品的热解释放特性。污泥和褐煤原料的最大失重速率最大(SS: $1.54\% \cdot \text{min}^{-1}$; LC: $1.59\% \cdot \text{min}^{-1}$),随着水热温度升至 300°C ,水热炭的指数 D 呈现下降趋势。对于混合物而言,最大失重速率出现在水热温度为 240°C 时,此时综合热解指数达到最大值 8.70×10^{-7} 。值得注意的是,混合物水热炭的综合热解指数均高于其相应理论计算值。这种现象说明,污泥与褐煤的共水热碳化产生了一定的协同效果,有效改善了混合物的整体热解释放特性,最佳的水热温度在 240°C

附近。

2.3.2 热解过程的协同效应 诸多学者致力于研究生物质与其他固体燃料在共热解过程中的协同作用机理,目前为止尚未有统一的结论^[31-35]。本研究中发现,当水热温度较低($\leq 120^\circ\text{C}$)时,污泥和褐煤的混合在热解过程中表现出轻微的抑制作用;水热温度高于 120°C 时,均表现出了一定的协同作用,尽管这种协同作用是明显低于燃烧过程的。在混合物的热解过程中,污泥的脱挥发分阶段($150\sim 550^\circ\text{C}$)早于褐煤发生。相较于污泥,褐煤是一种贫氢材料,由污泥热解释放的大量OH和H基团(主要来自脱羟基反应)作为氢供体转移到褐煤结构,抑制了二次反应(缩合和交联反应等)的发生,从而减少褐煤中的二次焦炭和焦油的形成^[36]。这些明显的协同作用可能促进混合物的热解行为。同时,污泥原料中含有一定的碱金属,这些矿物质对褐煤的转化也有一定催化作用。因此,热解过程的协同作用可归因于供氢作用和污泥中矿物质对褐煤热解的潜在催化作用^[37]。从图5中观察到, 300°C 时的协同效果没有明显优于 240°C 时的效果,这是因为较高的水热温度下,水热炭的挥发分总量下降,同时,水解中间体的聚合反应增强,从而造成热解过程的供氢作

表3 原料及水热炭的特征温度点和综合热解指数

Table 3 Characteristic temperatures and pyrolysis indices of feedstocks and hydrochars

Sample	Residue/ %(mass)	Characteristic temperatures / $^\circ\text{C}$			t_b / min	$(dw/dt)_{\max}$ / (% (mass)·min ⁻¹)	$(dw/dt)_{\text{mean}}$ / (% (mass)·min ⁻¹)	$\Delta T_{1/2}$ / $^\circ\text{C}$	$D \times 10^7$
		T_i	T_m	T_b					
SS-Raw	56.35	216.83	280.48	1086.06	86.92	1.54	0.41	198.74	22.69
SS-120	58.95	234.46	331.94	1088.34	85.39	1.49	0.38	168.83	17.86
SS-180	67.89	246.66	345.37	1089.35	84.27	1.01	0.30	228.14	5.01
SS-240	73.90	253.98	454.12	1100.00	84.60	0.65	0.24	211.66	1.70
SS-300	76.74	283.81	456.65	1100.00	81.62	0.61	0.22	152.34	1.56
LC-Raw	48.66	283.81	421.67	946.89	66.31	1.59	0.48	191.89	17.06
LC-120	47.96	293.57	417.11	921.55	62.80	1.62	0.49	186.31	17.97
LC-180	49.23	296.01	423.95	919.26	62.33	1.54	0.47	184.79	16.00
LC-240	50.72	300.89	431.05	916.98	61.61	1.59	0.46	179.72	15.48
LC-300	54.18	315.53	440.18	914.70	59.92	1.45	0.43	188.35	10.88
Mix-120(C)	53.54	239.34	422.47	1085.81	84.65	1.19	0.43	253.42	9.37
Mix-180(C)	59.51	258.58	430.97	1089.36	83.08	1.08	0.38	223.77	6.64
Mix-240(C)	61.45	283.54	433.25	1100.00	81.65	1.09	0.36	179.17	6.88
Mix-300(C)	64.98	302.77	444.91	1100.00	79.72	1.03	0.33	152.36	5.75
Mix-120(E)	55.37	244.22	424.89	1076.87	83.27	1.16	0.42	261.78	7.95
Mix-180(E)	59.16	268.62	433.25	1080.99	81.24	1.18	0.38	210.85	7.50
Mix-240(E)	60.29	288.42	437.81	1085.81	79.74	1.25	0.37	167.77	8.70
Mix-300(E)	63.55	310.65	448.45	1090.37	77.97	1.15	0.34	141.15	7.26

Note: t_b is the decomposition time, which runs from the time corresponding to T_i until the time corresponding to T_b .

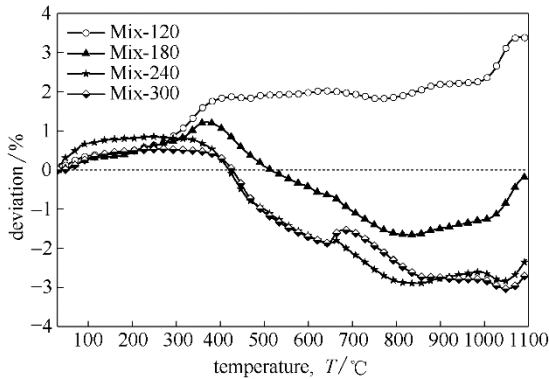


图5 混合物热解过程的实验与计算TG曲线偏差分析
Fig.5 Comparison between experimental and calculated TG curves of four blends for deviation profiles during pyrolysis process

用有所减弱。因此,从热解效率和经济性等方面考虑,水热温度为240℃被认为是更合适的。

2.4 共水热碳化对燃料气化活性的影响

2.4.1 半焦CO₂气化活性

气化炉中的气化过程非常复杂,包括水分蒸发、挥发物热解、燃烧、挥发物气化和半焦气化等,其中,半焦气化是控制步骤。因此,在研究水热炭的气化活性前,先将这些水热炭在氮气气氛下由室温升至1100℃以保证完全热解,获得半焦。所有半焦在1100℃时(高纯CO₂气氛)的碳转化率和瞬时反应活性曲线如图6所示。由图6(a)、(b)可知,除SS-120和LC-120的碳转化率略高于其对应原料外,当水热温度由120℃升至300℃时,半焦的碳转化率呈现逐渐降低趋势。由瞬时反应活性可以看出,当转化率约为10%时,半焦的反应活性明显受水热温度的影响。这可能是由于原料在水热碳化过程中的交联和焦化引起的^[17]。众所周知,半焦的气化仅发生在形成碳-氧配合物的活性位点。当水热温度较低时(≤120℃),样品大分子结构中的部分官能团发生分解,形成CO₂、H₂O、CO、CH₄、H₂等气体产物,并从样品内部释放出来,从而促进了孔隙结构的发展和丰富,有助于气化反应的发生^[9];而随着水热温度的提升,样品自身的交联和缩聚反应变得更加强烈,水热炭表面的活性位点被破坏,而芳香环的再缩合/聚结则产生了更有序和浓缩的碳结构,因此样品中的孔隙结构又有所下降。Li等^[17]对松木烘焙前后的半焦进行了拉曼分析,结果表明,松木在烘焙过程的交联和焦化可引起生物质炭的再缩合/石墨化,消除生物质炭表面的活性中心,从而降低了半焦CO₂气化过程中的碳转化率和反应活性,与本文的结论具有一致性。

表4列出了半焦气化过程的相关参数Time X_{50} 和 R_{max} 。对于污泥,经过水热处理后,水热炭的Time X_{50} 先下降后上升。由原料时的12.84 min降低到120℃时的3.63 min,再逐渐升高至16.41 min。同时 R_{max} 则表现出先升高后降低的趋势,并在240℃为最小值(0.22 min⁻¹),这可能是由于在此温度附近污泥中的组分间发生协同作用,导致孔隙在表面结构上的堵塞或塌陷。两个参数的变化趋势均说明,水热碳化处理能够增加后续气化过程的碳转化时间,同时降低气化反应活性。从图6(b)可以观察到褐煤的气化特性与污泥的变化趋势基本一致,即经过水热处理后碳转化率有一定变化,气化活性轻微下降,达到相同转化率所需要的时间略有升高。由于褐煤与污泥的组分及结构不同,作用温度点也有所差异,褐煤在180℃水热处理后 R_{max} 值最小。总体而言,褐煤的气化活性受水热温度的影响较小,且褐煤的瞬时反应活性总是高于污泥的(SS:0.22~0.49 min⁻¹;LC:1.05~1.15 min⁻¹)。

图6(c)绘制了混合物的理论和实验气化特性曲线。由于污泥在气化过程中的失重量非常小(不足4%),远低于褐煤的失重量(约46%)。当污泥与褐煤混合后,半焦的气化特性曲线与褐煤的曲线更接近。从表4的数据分析可知,共水热处理后混合物的 R_{max} 值均低于其相应理论计算值,而Time X_{50} 均高于其理论计算值。这是因为水热炭中的活性中心可归结为碳层面和碳边/面缺陷、无序碳原子、悬空碳原子、杂原子(O/S/N)和矿物物质等,在共水热碳化过程中污泥和褐煤发生了相互作用,混合物芳构化作用增强,活性位点受到破坏,产生了更有序、更集中的碳结构^[17]。因此,相较于理论计算值,混合物气化过程的活性下降,而气化时间则有所延长。考虑到水热温度为240℃时,混合物的最大气化活性较大,碳转化时间相对较长,认为这一温度可能更适合用来进行共水热预处理。

2.4.2 气化过程的协同效应

为了验证混合物气化过程的协同作用,对气化过程的实验与理论失重曲线进行了偏差分析,结果如图7所示。当水热温度为120℃时,实验与理论失重曲线表现出正偏差,说明此时气化完成后的残渣量高于理论计算值,这表明混合原料气化过程中发生了交叉聚合或裂解反应,从而导致更多的焦炭形成^[38];随着水热温度的升高,实验与理论失重曲线变为负偏差,说明混合原料的共气化也降低了残渣量,这可能是由于不同

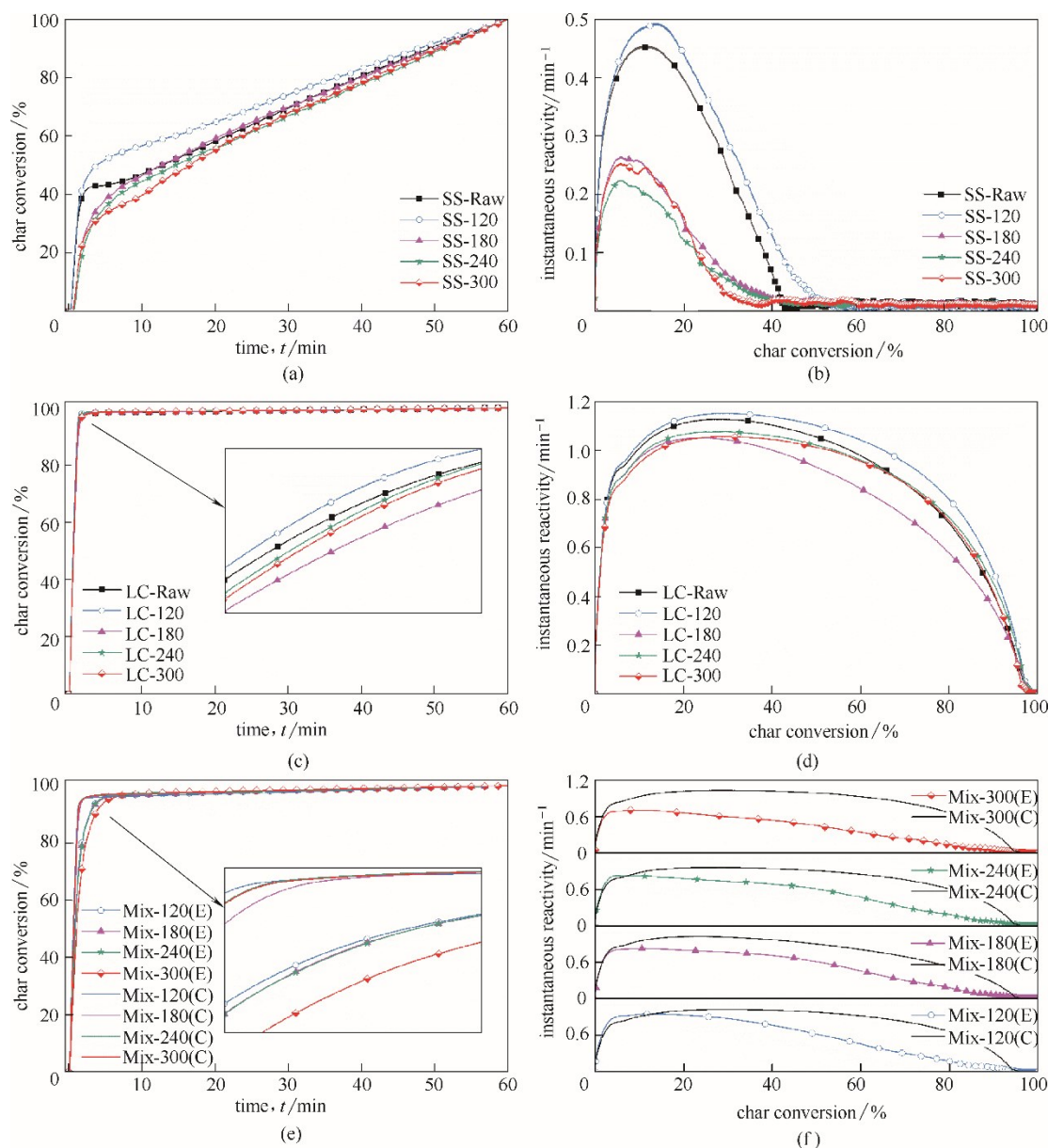


图6 原料及水热炭的气化特性曲线

Fig.6 Gasification characteristic curves of feedstocks and their derived hydrochars

表4 原料及水热炭的气化特征参数

Table 4 Gasification characteristic parameters of feedstocks and hydrochars

Sample	Time $X_{50}/$ min	$R_{max}/$ min^{-1}	Sample	Time $X_{50}/$ min	$R_{max}/$ min^{-1}	Sample	Time $X_{50}/$ min	$R_{max}/$ min^{-1}	Sample	Time $X_{50}/$ min	$R_{max}/$ min^{-1}
SS-Raw	12.84	0.45	LC-Raw	0.66	1.13						
SS-120	3.63	0.49	LC-120	0.65	1.15	Mix-120(C)	0.67	1.03	Mix-120(E)	0.85	0.94
SS-180	12.85	0.26	LC-180	0.70	1.05	Mix-180(C)	0.72	1.02	Mix-180(E)	0.93	0.81
SS-240	14.63	0.22	LC-240	0.68	1.08	Mix-240(C)	0.70	0.95	Mix-240(E)	0.93	0.83
SS-300	16.41	0.25	LC-300	0.69	1.06	Mix-300(C)	0.71	1.04	Mix-300(E)	1.13	0.71

原料产生的挥发分相互作用并与原料形成的焦炭发生反应,从而促进焦炭向气态产物转化;而当温度过高时,由于水热过程的脱挥发分作用导致的挥

发分总量下降及少量焦油的产生封闭孔隙等原因,气化活性明显降低,失重速率有所减缓。由此说明,不同原料在共气化过程中确实存在相互作用,

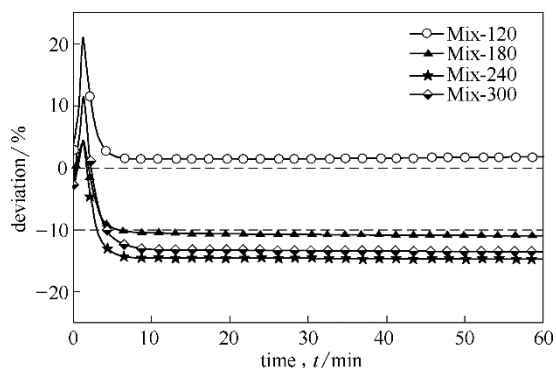


图7 半焦CO₂气化过程的实验与计算TG曲线偏差分析

Fig.7 Comparison between experimental and calculated TG curves of four blends for deviation profiles during char CO₂-gasification process

且不同原料及其衍生反应中间体之间的相互作用影响着气化过程中残渣、焦油、气体的产率、结焦量以及最终形成的反应网络,是一个较为复杂的过程。

3 结 论

本文研究了水热温度对城市污泥/褐煤共水热碳化产物的燃烧、热解和半焦CO₂气化特性的影响,在这些热利用过程中观察到了显著的协同作用,根据研究结果得到以下结论:(1)燃烧:共水热碳化产物的燃烧反应性均高于其相应理论计算值,说明污泥和褐煤在共水热碳化过程发生了明显的协同作用,从而促进了混合物更彻底地燃烧并释放更多的热量。240℃左右是共水热碳化预处理生产固体燃料以供燃烧的较佳水热温度。(2)热解和气化:由于污泥和褐煤之间的供氢作用及矿物质的催化作用等,热解和半焦CO₂气化过程中也发生了一定的协同作用:热解行为被促进;半焦CO₂气化反应活性相对降低,碳转化时间有所延长,同样水热温度在240℃附近时这些相互作用最为明显。鉴于热解和气化过程的协同效果均低于燃烧过程,共水热碳化产物被认为更适合用于燃烧。共水热碳化预处理有效改善了混合原料的燃料特性,被证明具有提供更合适的燃料以供进一步热利用的潜力。这些发现对于低燃料品质的有机废弃物的有效利用以及热化学利用过程中的能耗降低具有重要指导意义。

参考文献

[1] Mun T Y, Tumsa T Z, Yang W, et al. Performance evaluation of co-firing various kinds of biomass with low rank coals in a

MWe coal-fired power plant[J]. Energy, 2016, **115**: 954-962.

- [2] 庄修政, 宋艳培, 詹昊, 等. 水热污泥与煤在混燃过程中的协同效应特性研究[J]. 燃料化学学报, 2018, **46**(12): 1237-1446.
- Zhuang X Z, Song Y P, Zhan H, et al. Synergistic effects in co-combusting of hydrochar derived from sewage sludge with different-rank coals[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2018, **46**(12): 1237-1446.
- [3] Xie C D, Liu J Y, Xie W M, et al. Quantifying thermal decomposition regimes of textile dyeing sludge, pomelo peel, and their blends[J]. Renewable Energy, 2018, **122**: 55-64.
- [4] Parshetti G K, Liu Z G, Jain A, et al. Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy production with coal[J]. Fuel, 2013, **111**: 201-210.
- [5] 葛立超, 张彦威, 应芝, 等. 水热处理对我国典型褐煤气化特性的影响[J]. 中国电机工程学报, 2013, **33**(32): 14-20.
- Ge L C, Zhang Y W, Ying Z, et al. Influence of the hydrothermal dewatering on the gasification characteristics of typical chinese lignite[J]. Proceedings of the CSEE, 2013, **33**(32): 14-20.
- [6] 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.
- [7] Zhuang X Z, Zhan H, Huang Y Q, et al. Conversion of industrial biowastes to clean solid fuels via hydrothermal carbonization (HTC): upgrading mechanism in relation to coalification process and combustion behavior[J]. Bioresource Technology, 2018, **267**: 17-29.
- [8] Zhuang X Z, Huang Y Q, Liu H C, et al. Relationship between physicochemical properties and dewaterability of hydrothermal sludge derived from different source[J]. J. Environ. Sci. (China), 2018, **69**: 261-270.
- [9] Liao J J, Fei Y, Marshall M, et al. Hydrothermal dewatering of a Chinese lignite and properties of the solid products[J]. Fuel, 2016, **180**: 473-480.
- [10] Wu J, Wang J, Liu J, et al. Moisture removal mechanism of low-rank coal by hydrothermal dewatering: physicochemical property analysis and DFT calculation[J]. Fuel, 2017, **187**: 242-249.
- [11] Saba A, Saha P, Reza M T. Co-hydrothermal carbonization of coal-biomass blend: influence of temperature on solid fuel properties[J]. Fuel Processing Technology, 2017, **167**: 711-720.
- [12] He C, Wang K, Yang Y H, et al. 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.
- [13] Zhuang X Z, Song Y P, Zhan H, et al. Synergistic effects on the co-combustion of medicinal biowastes with coals of different ranks [J]. Renewable Energy, 2019, **140**: 380-389.
- [14] Lin Y S, Ma X Q, Peng X W, et al. Combustion, pyrolysis and char CO₂-gasification characteristics of hydrothermal carbonization solid fuel from municipal solid wastes[J]. Fuel, 2016, **181**: 905-915.
- [15] Zhang X J, Zhang L, Li A M. Hydrothermal co-carbonization of sewage sludge and pinewood sawdust for nutrient-rich hydrochar production: synergistic effects and products characterization[J]. J. Environ. Manage., 2017, **201**: 52-62.
- [16] 宋艳培, 庄修政, 詹昊, 等. 污泥与褐煤共水热碳化的协同特性研究[J]. 化工学报, 2019, **70**(8): 3132-3141.
- Song Y P, Zhuang X Z, Zhan H, et al. Investigation on synergistic

- characteristics of sludge and lignite during co-hydrothermal carbonization[J]. *CIESC Journal*, 2019, **70**(8): 3132–3141.
- [17] Li L W, Huang Y Q, Zhang D Y, et al. Uncovering structure–reactivity relationships in pyrolysis and gasification of biomass with varying severity of torrefaction[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, **6**(5): 6008–6017.
- [18] 庄修政, 詹昊, 黄艳琴, 等. 两类药渣的水热提质效果及其燃烧特性研究[J]. *燃料化学学报*, 2018, **46**(8): 940–949.
- Zhuang X Z, Zhan H, Huang Y Q, et al. Influence of hydrothermal upgrading on the fuel characteristics and combustion behavior of herb wastes[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2018, **46**(8): 940–949.
- [19] Ul Saqib N, Sarmah A K, Baroutian S. Effect of temperature on the fuel properties of food waste and coal blend treated under co-hydrothermal carbonization[J]. *Waste Manag.*, 2019, **89**: 236–246.
- [20] Otero M, Gomez X, Garcia A I, et al. Effects of sewage sludge blending on the coal combustion: a thermogravimetric assessment [J]. *Chemosphere*, 2007, **69**(11): 1740–1750.
- [21] Xie C D, Liu J Y, Zhang X C, et al. Co-combustion thermal conversion characteristics of textile dyeing sludge and pomelo peel using TGA and artificial neural networks[J]. *Applied Energy*, 2018, **212**: 786–795.
- [22] Yao Z L, Ma X Q. Characteristics of co-hydrothermal carbonization on polyvinyl chloride wastes with bamboo[J]. *Bioresource Technology*, 2018, **247**: 302–309.
- [23] 刁韩杰, 张进, 王敏艳, 等. 高温热解对污泥炭特性及其重金属形态变化的影响[J]. *环境工程*, 2019, **37**(3): 29–34.
- Diao H J, Zhang J, Wang M Y, et al. Effect of high temperature pyrolysis of sewage sludge on characteristics of residual biochar and speciation changes of heavy metals[J]. *Environmental Engineering*, 2019, **37**(3): 29–34.
- [24] Xie Z Q, Ma X Q. The thermal behaviour of the co-combustion between paper sludge and rice straw[J]. *Bioresource Technology*, 2013, **146**: 611–618.
- [25] Kambo H S, Dutta A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, **45**: 359–378.
- [26] Deb-Choudhury S, Haines S, Harland D, et al. Effect of cooking on meat proteins: mapping hydrothermal protein modification as a potential indicator of bioavailability[J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2014, **62**(32): 8187–8196.
- [27] Basso D, Patuzzi F, Castello D, et al. Agro-industrial waste to solid biofuel through hydrothermal carbonization[J]. *Waste Manag.*, 2016, **47**(Pt A): 114–121.
- [28] 冯钰. 煤热解半焦气化反应活性和燃烧特性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- Feng Y. Gasification reactivity and combustion characteristic of chars from coal pyrolysis[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016.
- [29] 李少华, 车德勇, 张学斌. 松木屑与褐煤共热解特性及动力学分析[J]. *华北电力大学学报*, 2013, **40**(4): 90–95.
- Li S H, Che D Y, Zhang X B. Co-pyrolysis characteristics and kinetics analysis of pine sawdust with lignite[J]. *Journal of North China Electric Power University*, 2013, **40**(4): 90–95.
- [30] 易霜, 何选明, 郑辉, 等. 甘蔗渣与褐煤共热解半焦的特性[J]. *化工进展*, 2016, **35**(10): 3149–3154.
- Yi S, He X M, Zheng H, et al. Characteristics of co-pyrolysis char of sugarcane bagasse and lignite[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, **35**(10): 3149–3154.
- [31] Yuan S, Dai Z H, Zhou Z J, et al. Rapid co-pyrolysis of rice straw and a bituminous coal in a high-frequency furnace and gasification of the residual char[J]. *Bioresource Technology*, 2012, **109**: 188–197.
- [32] Salema A A, Afzal M T, Motasemi F. Is there synergy between carbonaceous material and biomass during conventional pyrolysis? A TG-FTIR approach[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, **105**: 217–226.
- [33] Krerkkaiwan S, Fushimi C, Tsutsumi A, et al. Synergetic effect during co-pyrolysis/gasification of biomass and sub-bituminous coal[J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, **115**: 11–18.
- [34] Johannes I, Tiikma L, Luik H. Synergy in co-pyrolysis of oil shale and pine sawdust in autoclaves[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, **104**: 341–352.
- [35] Aboyade A O, Görgens J F, Carrier M, et al. Thermogravimetric study of the pyrolysis characteristics and kinetics of coal blends with corn and sugarcane residues[J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, **106**: 310–320.
- [36] Zhang L, Xu S P, Zhao W, et al. Co-pyrolysis of biomass and coal in a free fall reactor[J]. *Fuel*, 2007, **86**(3): 353–359.
- [37] Lin Y S, Ma X Q, Yu Z S, et al. Investigation on thermochemical behavior of co-pyrolysis between oil-palm solid wastes and paper sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2014, **166**: 444–450.
- [38] Salavati S, Zhang C T, Zhang S, et al. Cross-interaction during co-gasification of wood, weed, plastic, tire and carton[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, **250**: 109467.