

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.20190072

## 污泥与褐煤共水热碳化的协同特性研究

宋艳培<sup>1,3</sup>, 庄修政<sup>1,3</sup>, 詹昊<sup>2,3</sup>, 王南涛<sup>1,3</sup>, 阴秀丽<sup>1</sup>, 吴创之<sup>1,3</sup>

(<sup>1</sup>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; <sup>2</sup>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; <sup>3</sup>中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 污泥的资源化利用一直是国内外学者研究的焦点, 对其进行水热提质处理后作为燃料应用是一种潜在的利用手段。本研究主要探讨城市污泥(SS)、脱墨污泥(DS)分别与褐煤(LC)以不同混合比例(3:7、5:5、7:3)共水热碳化时的协同作用, 并分析其固相产物(水热炭)的燃料品质。结果表明, 当LC/SS、LC/DS混合比例为5:5时, 水热炭产率分别为81.08%和86.00%, 并获得了最大协同系数(水热炭产率: 1.69%和0.18%; 有机物保留率: 11.90%和2.64%; 碳保留率: 4.08%和0.77%)。其中, LC/SS的协同作用总是比LC/DS显著。随着LC添加量的增大, 水热炭的热值和煤化程度均随之提高, 不仅改善了水热炭的燃料特性, 还使得燃烧过程更为稳定且充分。由此说明, 通过共水热碳化预处理的方式可以制得较高品质的燃料, 从而实现污泥/褐煤的有效利用。

**关键词:** 污泥; 褐煤; 共水热碳化; 协同作用; 燃料特性

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(2019)08-3132-10



## Investigation on synergistic characteristics of sludge and lignite during co-hydrothermal carbonization

SONG Yanpei<sup>1,3</sup>, ZHUANG Xiuzheng<sup>1,3</sup>, ZHAN Hao<sup>2,3</sup>, WANG Nantao<sup>1,3</sup>, YIN Xiuli<sup>1</sup>, WU Chuangzhi<sup>1,3</sup>

(<sup>1</sup>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, Guangdong, China; <sup>2</sup>State 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; <sup>3</sup>University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The resource utilization of sludge has always been the focus of research by scholars. And their conversion into high quality solid fuels (hydrochars) *via* hydrothermal carbonization (HTC) is proved to be a promising potential technology. In this work, Co-HTC of sludge (sewage sludge, SS; deinking sludge, DS) and lignite (LC) was investigated to obtain a better preparation technology of sludge-derived hydrochars. The synergetic effect of mixing ratio (3:7, 5:5, 7:3) on the HTC upgrading of sludge/LC mixtures was explored. And the combustion performance of hydrochars was also analyzed. The results have demonstrated that sludge/LC mixtures at a mixing ratio of 5:5 have exhibited an optimal performance of hydrochar products. Specifically, the hydrochar yields can

收稿日期: 2019-01-25 修回日期: 2019-04-18

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

引用本文: 宋艳培, 庄修政, 詹昊, 王南涛, 阴秀丽, 吴创之. 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

**Citation:** SONG Yanpei, ZHUANG Xiuzheng, ZHAN Hao, WANG Nantao, YIN Xiuli, WU Chuangzhi. Investigation on synergistic characteristics of sludge and lignite during co-hydrothermal carbonization[J]. CIESC Journal, 2019, 70(8): 3132-3141

reach up to 81.08% and 86.00% for LC/SS and LC/DS, respectively. And high synergistic coefficients are observed in hydrochar yield (LC/SS-1.69%, LC/DS-0.18%), organics retention (LC/SS-11.90%, LC/DS-2.64%) and carbon retention (LC/SS-4.08%, LC/DS-0.77%), indicating a more remarkable synergetic effect of LC/SS than LC/DS. Besides, the higher heating value (HHV) and coalification degree of hydrochars can be enhanced by the increasing proportion of LC, which not only improves the fuel characteristics of hydrochars, but also makes it more stable and sufficient in the combustion process. These findings indicate that higher quality fuels can be obtained by Co-HTC pretreatment, thereby realizing the effective utilization of sludge/lignite.

**Key words:** sludge; lignite; co-hydrothermal carbonization; synergistic effects; products characterization

## 引言

在防止全球变暖进一步加剧的前提下,满足能源需求需要现有化石能源技术的高产出以及可再生能源的有效利用<sup>[1-3]</sup>。随着我国城市化进程的加快,产生大量的污泥,其高含水率特质已成为制约污泥无害化处理的关键控制因子。在现有的燃煤发电厂中,污泥与煤共燃已被证明可以有效减少煤炭产生的有害污染物和温室气体排放<sup>[4]</sup>。然而,由于污泥低能量含量和高含水率等特点,需要对其进行预处理以提高能量密度和燃烧性能。Zhuang等<sup>[5-6]</sup>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品质。同时,以褐煤为主的中低阶煤产量在不断增加,其水分含量大、煤化程度低等特点,使其成为水热处理的一种潜在原料。相关报道指出<sup>[7-9]</sup>,在150~350℃之间对褐煤进行水热碳化处理可使其氧原子和水分含量明显降低,煤阶得到一定提升。考虑到两类原料的不同特性,共水热碳化可能在某些方面产生一些益处,但目前很少研究关注到污泥和褐煤的共水热碳化过程。

亚临界水条件下,污泥和褐煤混合物的共水热碳化(Co-HTC)比两种原料单独水热处理具有更多的优势<sup>[1]</sup>。一方面,共水热碳化处理能够提高污泥-褐煤混合物的均匀性,降低两种不同密度原料的混合成本。另一方面,污泥的部分特性有利于共水热

碳化过程产生协同效应,如:①污泥中金属或多孔结构的存在能够促进混合物的缩聚反应,从而提高水热炭产率<sup>[1]</sup>;②污泥水热过程可通过脱水和脱羧反应生成酸性溶液,弱酸条件下可提高褐煤的脱硫效率<sup>[10]</sup>。污泥和褐煤进行共水热碳化预处理以提高燃料品质,为污泥和低阶煤的处理提供了一个可行方案,从而在实现能源回收的同时增加环境和经济效益。因此,研究污泥和褐煤共水热碳化过程的协同作用(促进或抑制)具有重要意义。

基于上述考虑,本研究选取两种污泥(城市污泥和脱墨污泥)分别与褐煤以不同比例混合进行共水热碳化处理,具体的研究内容如下:(1)城市污泥(SS)、脱墨污泥(DS)和褐煤的基本特性研究;(2)不同混合比例对固相产率、有机物保留率、碳保留率等的协同作用;(3)共水热碳化固相产物(水热炭)的燃料特性分析。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验原料

本研究所选两种典型污泥原料SS和DS分别取自广州市某污水处理厂和南沙造纸厂,低阶煤LC取自吉林某煤厂。实验前对原料进行包括烘干、粉碎、筛分、再烘至恒重等预处理,得到0~300 μm的干基样品置于干燥密封环境中备用。三种原料的基本性质如表1所示。

表1 三种原料的基本性质

Table 1 Properties of three raw materials

Sample	Proximate analysis/(%,mass,db)			Ultimate analysis/(%,mass,daf)					Fuel ratio	HHV/(J·g <sup>-1</sup> )
	A	VM	FC	C	H	O	N	S		
SS	56.11	37.57	6.32	48.46	8.20	34.61	7.59	1.14	0.17	9451
DS	66.02	32.65	1.33	57.45	7.18	32.19	2.59	0.59	0.04	5520
LC	6.73	48.41	44.86	65.70	5.02	27.84	0.90	0.54	0.93	24100

Note: VM, volatile matters; A, ash; FC, fixed carbon; db, on dry base; O (oxygen) was calculated by difference based on dry ash-free base; HHV, higher heating value; fuel ratio was defined as the quotient of FC and VM.

## 1.2 水热碳化过程

将 LC 分别与 SS 和 DS 以 0 : 1、3 : 7、5 : 5、7 : 3、1 : 0 的比例混合均匀,每次取 10 g 混合样品与 100 ml 纯水混合均匀,置于 250 ml 的微型水热反应釜 (SLM250, Senlang Co., Ltd., China) 中。在实验开始前通入氩气并保持 10 min,确保釜内为惰性环境。随后,将温度上升到设定值并根据实验要求保持一定时间。根据先前的研究<sup>[5-6,11]</sup>,本文的反应温度选为 240℃,停留时间为 30 min,转速恒定在 300 r·min<sup>-1</sup> 以保证物料受热均匀。保温阶段结束立即取出反应釜使其自然冷却至 85℃ 以下,将釜内混合物用 0.45 μm 滤纸进行真空抽滤。分离出的固相产物(水热炭)置于 105℃ 烘箱中干燥 24 h,研磨并过 180 μm 筛,干燥保存待用。

## 1.3 理化性能分析

**1.3.1 分析方法** 利用马弗炉 (MXX1100-30, Shmicrox Co., Ltd., China) 对原料及水热炭进行工业分析,元素分析则采用元素分析仪 (Vario EL cube, Elementar analyser, Germany) 测定,其中氧元素通过差减法算得。高位热值 (HHV) 通过自动量热仪 (IKA C6000, Germany) 进行测定。为研究水热处理对污泥/褐煤混合物的提质效果,采用热重分析仪 (SDT 650, TA Instruments Co. Ltd., America) 测定原料和水热炭的非等温燃烧过程:每次实验称取约 5 mg 样品置于坩埚内,在空气气氛下 (100 ml·min<sup>-1</sup>) 以 10℃·min<sup>-1</sup> 的升温速率将样品从室温 (30℃) 升至 900℃,在此过程中的失重量与失重速率分别记为 TG[% (mass)] 与 DTG[% (mass)·min<sup>-1</sup>]。由 TG 与 DTG 曲线可进一步得到燃烧过程的三个特征温度点,包括着火温度点 ( $T_i$ )、最大失重速率温度点 ( $T_m$ ) 以及燃尽温度点 ( $T_b$ )。其中,最大失重速率温度点指 DTG 曲线上失重速率最大时所对应的温度;而燃尽温度点指 DTG 曲线开始趋近于零并逐渐保持不变时所对应的温度;着火温度点则指在 TG 曲线上两条线相交时所对应的温度:①最大失重速率在 TG 曲线上所对应温度点的切线;②初始脱水阶段结束瞬间所对应温度点的延长线。

**1.3.2 公式与计算** 水热炭产率 ( $\omega$ ) 通过式 (1) 计算

$$\omega = \frac{m_c}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $m_c$  为水热炭质量, g;  $m$  为原料质量, g。

碳保留率 (CR) 和有机物保留率 (OR) 是评价水

热炭品质的重要参数,分别用式 (2)、式 (3)<sup>[12]</sup> 计算

$$CR = \frac{C_c}{C} \omega \quad (2)$$

$$OR = \frac{O_c}{O} \omega \quad (3)$$

式中,  $C_c$  和  $O_c$  分别为水热炭中碳含量与有机物含量,其中有有机物含量即样品去除水分和灰分后的含量,%;  $C$  和  $O$  分别为原料中碳含量与有机物含量,%。

固相产物的能量回收率 (ERE) 通过式 (4) 计算

$$E_\eta = \frac{H_c}{H} \omega \quad (4)$$

式中,  $E_\eta$  表示样品的能量回收率;  $H_c$  表示水热炭的高位热值, J·g<sup>-1</sup>;  $H$  表示原料的高位热值, J·g<sup>-1</sup>。

为检验两种原料共水热碳化过程的协同作用,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比较。以水热炭产率为例,当 LC 和 SS 以 3 : 7 的比例混合时,水热炭产率的理论计算值如下

$$\omega_c = 0.3\omega_{LC} + 0.7\omega_{SS} \quad (5)$$

式中,  $\omega_c$  为水热炭产率的理论计算值,%;  $\omega_{LC}$  为 LC 单独水热的炭产率,%;  $\omega_{SS}$  为 SS 单独水热的炭产率,%。其他参数的理论计算值可以通过替换式 (5) 中的“ $\omega$ ”求得。此外,为了定量评价协同作用,定义了一个称为协同系数的参数 (SC)<sup>[12]</sup> 如式 (6)

$$SC = \frac{EV - CV}{CV} \times 100\% \quad (6)$$

式中, SC 为协同系数; EV 为实验值; CV 为计算值。

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)<sup>[5,13]</sup>,以评价固体燃料的总体燃烧反应性

$$S = \frac{(dw/dt)_{\max} (dw/dt)_{\text{mean}}}{T_i^2 T_b} \quad (7)$$

式中,  $(dw/dt)_{\max}$  和  $(dw/dt)_{\text{mean}}$  分别为最大失重速率和平均失重速率, % (mass)·min<sup>-1</sup>;  $T_i$  代表着火温度,℃;  $T_b$  代表燃尽温度,℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 原料和水热炭的基本特性分析

污泥和褐煤 (LC) 是两种不同类型的原料,而污泥 (SS 和 DS) 又由于来源不同使得其性质有所差异<sup>[14]</sup>,三种原料的基本性质如表 1 所示。其中,污泥原料的灰分含量为 56.11% ~ 66.02%,固定碳含量为

1.33%~6.32%,自身燃料特性相对较差。LC高的固定碳(44.86%)和C含量(65.70%)、仅6.73%的灰分含量决定了其与污泥的掺烧将会影响整体燃烧形态和燃烧效率<sup>[15]</sup>。同时,虽然污泥中过量的灰分不利于碳质材料的功能化(孔隙结构和能量密度降低),但适量的矿物质可以为热化学过程提供一些益处,如矿物质对热化学反应有一定的催化作用<sup>[16]</sup>。因此,当污泥与LC共水热碳化处理时,由于其组成和反应性不同,有望产生一定的协同作用。

一定比例混合均匀的原料经过水热处理后的基本性质如表2所示。混合物水热炭的工业分析和元素分析均与添加LC的比例呈线性关系,表明共水热碳化处理具有良好的均匀性。三种原料单独水热处理后水热炭的C含量得以提高,O含量则分别降低至29.41%、32.13%和27.10%,这反映了水热处理的提质效果。随着LC的添加,L3S7、L5S5、L7S3的C含量分别提升至61.00%、62.90%和64.22%,均高于L0S1(56.19%),同时H、O含量略有下降。DS与LC混合后的水热炭也表现出同样的规律。水热炭C含量增加的同时O含量降低从而使煤阶参数(O/C原子比)呈现下降趋势,说明水热碳化处理可以有效提高原料的燃烧品质,且LC添加比例越高,提质效果越显著。此外,共水热碳化过程N、S的脱除也有利于制备清洁的固体燃料。

如表2所示,污泥水热碳化处理后灰分含量分别上升至76.46%(L0S1)和70.61%(L0D1),这是由

于有机物在水热过程中不断分解到液相和气相中,促使水热炭中灰分单位含量百分比的增加。随着LC的添加,L3S7、L5S5和L7S3的灰分含量分别降低至51.77%、35.59%和23.42%,均低于其相应条件下的理论计算值55.46%、41.47%和27.48%。由此说明,不仅是低灰分含量的LC的添加导致了混合物灰分下降,而且两种不同原料的共同作用也促进了灰分含量的进一步降低。Tay等<sup>[17]</sup>报道在污泥中加入椰壳进行共水热碳化处理,可改善产物产生过程的前驱物性能,特别是提高了活性炭的含碳量,降低了灰分含量。Seredych等<sup>[18]</sup>也报道称,将废烟草添加到工业污泥中可为脱硫复合材料的生产提供更多的碳含量,同时灰中的矿物质可催化热化学反应从而形成新的催化相。因此,共水热碳化处理可以通过调节灰分含量制备出高品质的水热炭。此外,固定碳含量随LC添加比例的增加而上升(与C含量的变化规律一致),说明水热炭的结构变得更加致密且能量密度得以提高。水热炭的燃料率也随LC添加比例的增加而升高,并在混合比例为5:5时达到最大协同效果。由协同系数可知,LC/SS的协同作用相较于LC/DS总是更为显著。

## 2.2 共水热碳化过程的协同作用

2.2.1 水热炭产率 通过一系列实验研究LC/SS、LC/DS的混合比例对水热炭产率的影响,并与相应的理论计算值进行比较,如图1所示。LC由于自身高的固定碳含量,其水热炭产率较高(89.28%)。相对而言,污泥中的固定碳含量处于较低水平,但由

表2 水热炭的基本性质

Table 2 Properties of hydrochars derived from LC/SS and LC/DS

Sample	Proximate analysis/(% (mass, db))			Ultimate analysis/(% (mass, daf))					Fuel ratio			
	A	VM	FC	C	H	O	N	S	EV	CV	SC/%	
LC/SS	L0:S1	76.46	19.80	3.74	56.19	8.62	29.41	4.46	1.32	0.19	—	—
	L3:S7	51.77	30.27	17.96	61.00	6.53	29.13	2.72	0.62	0.59	0.44	36.26
	L5:S5	35.59	35.25	29.16	62.90	5.69	28.92	2.02	0.47	0.83	0.60	37.94
	L7:S3	23.42	39.72	36.86	64.22	5.41	28.42	1.57	0.38	0.93	0.76	21.49
LC/DS	L1:S0	6.49	46.52	46.99	66.72	4.85	27.10	1.03	0.30	1.01	—	—
	L0:D1	70.61	25.53	3.86	59.54	7.04	32.13	0.92	0.37	0.15	—	—
	L3:D7	50.40	33.45	16.15	62.06	5.83	30.83	0.92	0.36	0.48	0.41	18.01
	L5:D5	37.04	36.29	26.67	63.50	5.51	29.75	0.92	0.32	0.73	0.58	26.55
	L7:D3	24.37	40.71	34.92	64.83	5.45	28.48	0.93	0.31	0.86	0.75	13.97
L1:D0	6.49	46.52	46.99	66.72	4.85	27.10	1.03	0.30	1.01	—	—	

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; fuel ratio was defined as the quotient of FC and VM; EV, CV, SC represent theoretical calculated value, experimental value and synergistic coefficients of fuel ratio, respectively.

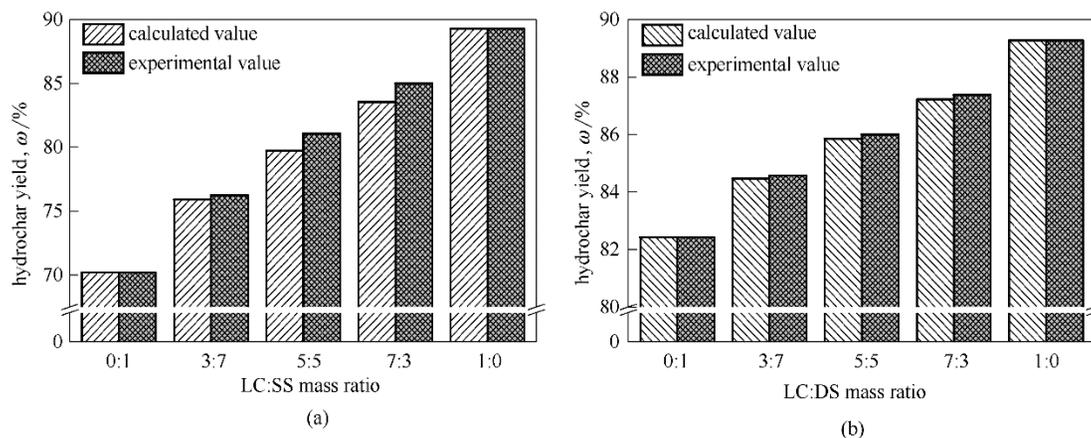


图 1 LC/SS、LC/DS 混合比例对水热炭产率的影响

Fig.1 Effects of mass ratio of LC/SS, LC/DS on hydrochar yield

于 DS 比 SS 含有更多的灰分,因而其水热炭产率高于 SS 的水热炭产率。随着 LC 以 3 : 7、5 : 5 和 7 : 3 比例与 SS 混合,其水热炭产率由 SS 单独水热时的 70.19%,逐步提高至 85.00%。对于 LC 与 DS 混合物的水热炭也有着类似趋势,其水热炭产率分别提升至 84.57% (L3D7)、86.00% (L5D5) 和 87.38% (L7D3),逐渐接近 LC 单独水热处理时的炭产率。炭产率随 LC 添加量的提高而增加,说明共水热碳化过程中 LC 相较于两种污泥更加稳定、不易分解。LC/SS 和 LC/DS 经过共水热碳化处理后水热炭产率均高于计算值,例如当 LC/SS 和 LC/DS 分别以 5 : 5 混合时,水热炭产率相较于计算产率提高了 1.35% 和 0.15%,此时也达到最大协同效果(协同系数为 1.69% 和 0.18%)。说明 LC 与污泥共水热碳化过程中发生了一定的协同作用。Zhang 等<sup>[12]</sup>研究发现当城市污泥与松木以 1:3 比例混合时,炭产率的协同系数可达 8.43%。生物质原料用作水热炭生产的可行性前提条件之一是适当高的水热炭产率,因此,将低水热炭产率的生物质作为辅料进行共水热碳化处理以生产高品质水热炭,是一种可供选择的策略<sup>[12]</sup>。

**2.2.2 有机物保留率和碳保留率** 为排除惰性无机材料对水热炭产率的影响,计算水热炭的有机物保留率从而分析共水热碳化过程的协同作用,如图 2(a)所示。结果表明,有机物保留率与水热炭产率有相似的变化趋势。例如,SS 和 DS 单独水热处理后 (L0S1、L0D1) 固相中的有机物保留率分别为 37.66% 和 71.30%, LC 单独水热处理后 (L1S0、L1D0) 的有机物保留率则达 89.51%。当 LC 与 SS 分别以 3:7、5:5 和 7:3 混合时,其水热炭有机物保留率

提高至 62.65%、76.15% 和 82.97%。同时,图 2(b)进一步计算了水热炭的碳保留率。对于 SS,当 LC 分别以 3 : 7、5 : 5 和 7 : 3 添加时,碳保留率由 SS 单独水热处理时的 81.39%,增长为 86.72%、89.34% 和 90.18%。将 LC/SS 混合物水热处理后的碳保留率与相应的有机物保留率进行比较,发现碳保留率分别增加了 24.07% (3 : 7)、13.19% (5 : 5) 和 7.21% (7 : 3),表明水热过程中发生了强烈的脱水和聚合反应,去除了大量的 H 和 O 原子。为了探讨两种污泥与 LC 之间是否存在交互作用,将水热炭的有机物保留率、碳保留率分别与理论计算值进行了比较。结果发现,与计算值相比,两种污泥与 LC 混合物的有机物保留率和碳保留率均有所增加。在 LC/SS 混合比例为 5 : 5 时达到最大协同作用,此时有机物保留率协同系数为 11.90%,碳保留率协同系数为 4.08%。LC 与 DS 的混合表现出同样的规律,但相对而言 LC/DS 混合物的变化不太明显。这些结果清楚地表明,LC 与污泥的共水热碳化过程中发生了一定协同作用从而提高了有机物保留率和碳保留率。同时,根据协同系数可知,混合比例为 5 : 5 时 LC 与污泥的共水热碳化协同效果更显著。

**2.2.3 燃料特性的协同作用** 燃料在燃烧过程中释放的单位热量称为高位热值(HHV),它是评价燃料品质的一个重要指标。图 3 绘制了三种原料及其混合物水热炭的 HHV 变化与相应条件下的能量回收率(ERE)变化。LC 的高位热值( $24100 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ )要远高于 SS( $9451 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ )和 DS( $5520 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ),因此将 LC 与污泥混合能有效提高水热炭的能量密度,有利于混合物的燃烧。经过水热处理后,SS 与 DS 的水热炭 (L0S1、L0D1) 热值分别降至  $5725 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  与  $4655 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ,

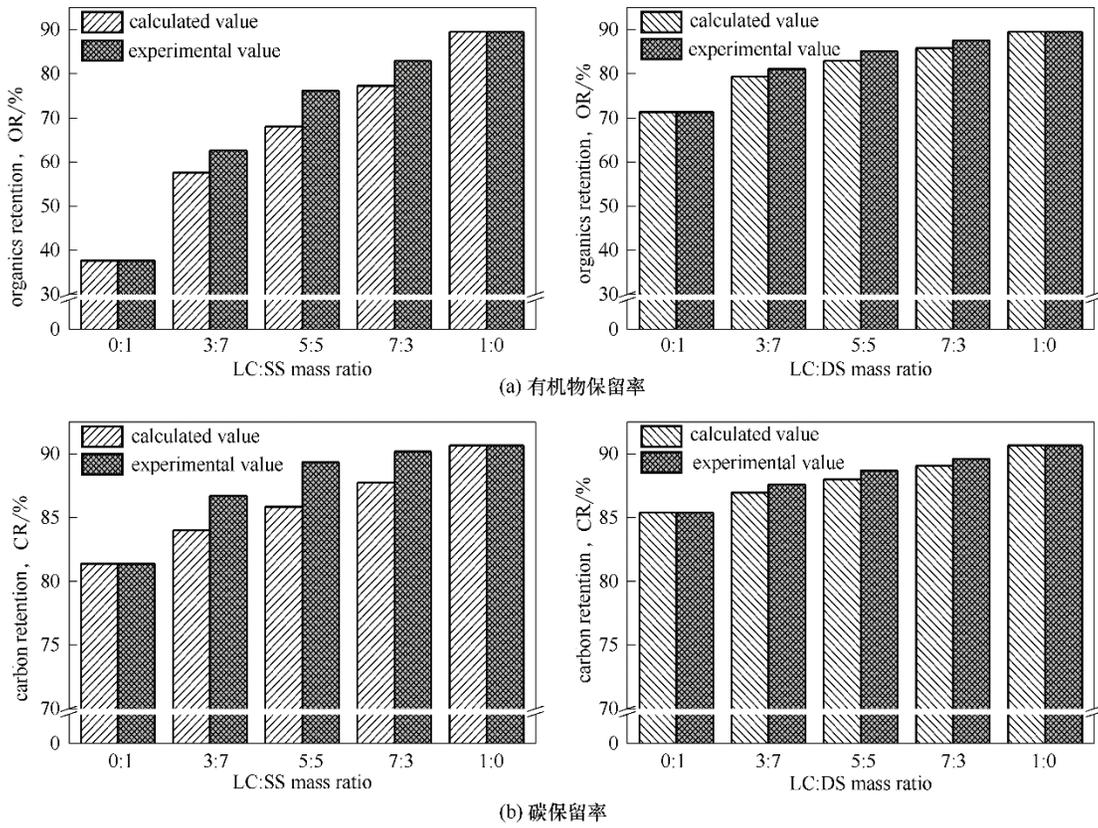


图2 LC/SS、LC/DS混合比例对有机物保留率和碳保留率的影响

Fig.2 Effects of mass ratio of LC/SS, LC/DS on organics retention and carbon retention

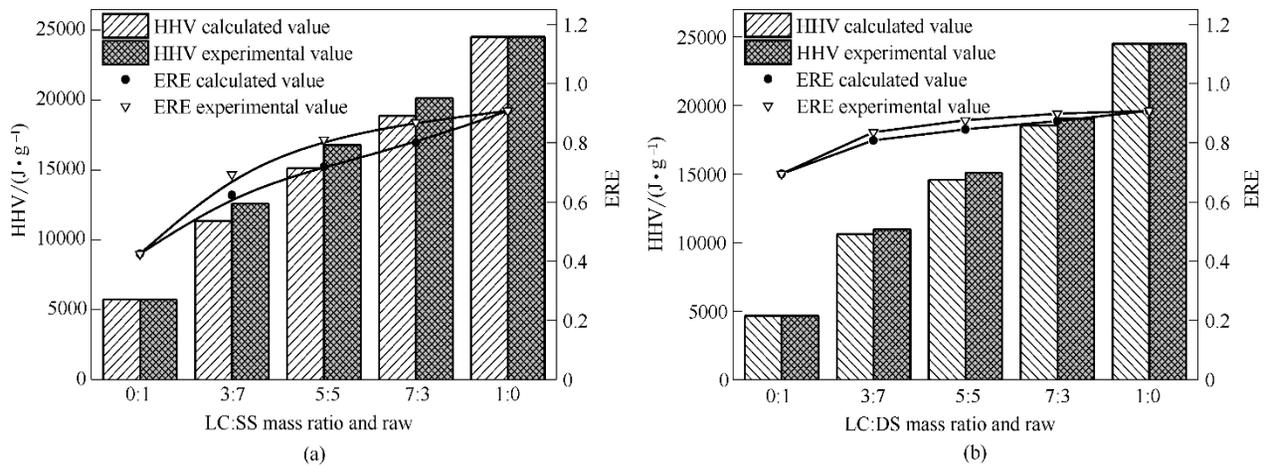


图3 水热炭的热值与能量回收率

Fig.3 HHV and ERE of hydrochars prepared at various mass ratio

这可归因于污泥在水热处理中有机物含量的下降及灰分含量的增加。LC单独水热处理后热值有小幅提升,反映了水热处理的提质效果。当LC与污泥共水热碳化处理时,随着LC添加比例的提高混合物热值亦逐步提高,其混合物热值的协同系数分别为3.29%~10.83%(3:7)、3.46%~10.97%(5:5)和2.68%~6.72%(7:3)。说明LC与污泥的共水热碳化过程发生了明显的协同作用,这可能是由于LC

中重挥发分和固定碳的完全燃烧引起的<sup>[19-20]</sup>,也可能是由于LC的添加促进污泥中低能量的化学键(—C—O,—C—H等)通过断键、芳构化等一系列反应生成高能量的化学键(如—C—C等),从而提高了混合物的单位放热量<sup>[21-22]</sup>。

此外,可将原料的能量回收率定为1.00,进而通过式(4)计算各水热炭的ERE值。结果表明,经过水热处理,原料中的部分有机物发生分解,致使水

热炭的 ERE 降低(SS:降至 0.43;DS:降至 0.70;LC:降至 0.91)。相比于 SS 和 DS,LC 水热处理后仍具有较高的 ERE,因此当 LC 与 SS、DS 混合时混合物的 ERE 值均有所提高。例如,LC/SS 分别以 3:7、5:5 和 7:3 混合时,相应水热炭的 ERE 由 SS 单独水热时的 0.43 逐步提升至 0.69、0.81 和 0.87。同时,各水热炭的 ERE 值均大于理论计算值,并在混合比例 5:5 时达到最大协同系数(SS:12.85%;DS:3.65%)。由此说明,褐煤和污泥的共水热碳化处理具有良好的协同效果。

另一方面,可通过 Van Krevelen 图分析样品的 H/C 与 O/C 原子质量比以评估其煤化程度和反应路径<sup>[5]</sup>,靠近原点的样品表示品质较高的燃料(如无烟煤),远离原点的样品表示品质较低的燃料(如未经处理的生物质),如图 4 所示。水热碳化处理后 H/C 与 O/C 原子质量比从右上向左下移动,降低的比值表明芳构化程度的提高,有利于 CO<sub>2</sub> 的固存<sup>[23]</sup>。SS 单独水热处理后,H/C 和 O/C 分别降低了 9.34% 和 26.71%,DS 单独水热处理后,H/C 和 O/C 分别降低了 5.37% 和 4.27%,均高于 LC 单独水热处理的降低量(4.72% 和 4.14%),说明 SS 和 DS 的水热处理反应更为强烈。不同的反应强度可能是由于不同的有机组分或无机矿物所致<sup>[18]</sup>。将 LC 与两种污泥混合可使水热炭的 H/C 和 O/C 比值在区域内下降。随着 LC 添加比例的增大,水热过程的脱羟基与脱羧基反应变得更为剧烈,使得大部分 H 与 O 原子分别以 H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub> 形式脱除,从而有效地提高了水热炭的煤化程度。因此,可以充分利用各类原料的优势来提高混合水热炭的燃料品质。

### 2.3 燃烧行为

#### 2.3.1 原料与水热炭的 TG/DTG 曲线 三种原料及

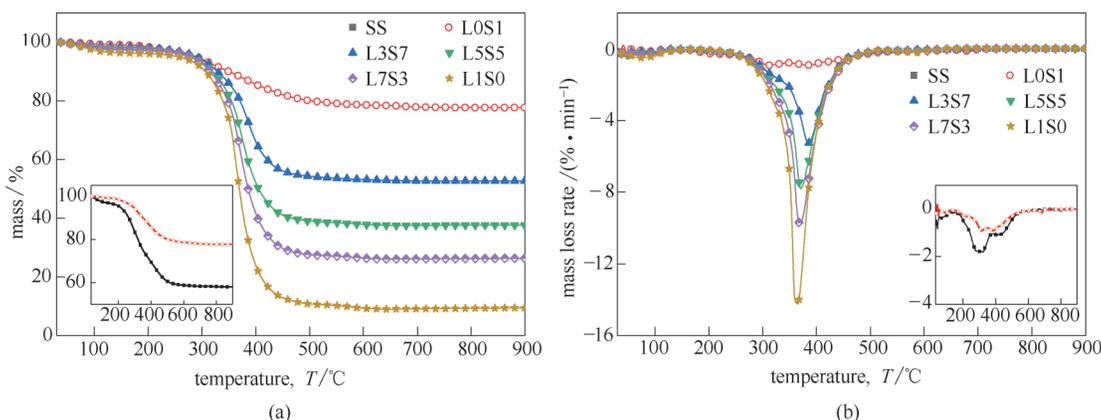


图 5 SS 和 LC/SS 水热炭的燃烧曲线

Fig.5 TG and DTG curves of SS and hydrochars derived from LC/SS

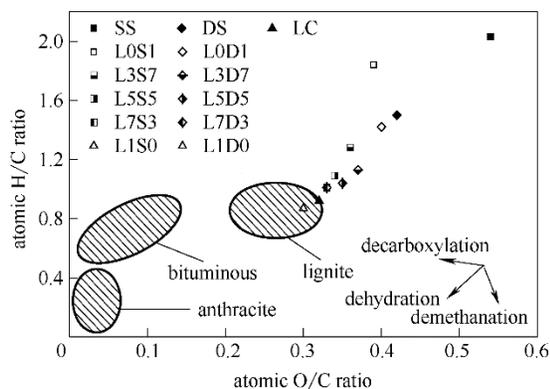


图 4 原料和水热炭的煤化程度

Fig.4 Van Krevelen diagram for feedstocks and hydrochars

其水热炭的燃烧曲线分别如图 5 与图 6 所示。从图 5 可以看出,SS 初始的质量损失在 50~150°C 之间(Stage A),这一阶段主要是由于水分的释放引起的<sup>[24]</sup>。在不考虑脱水阶段(Stage A)情况下,SS 出现两次主要的失重行为(Stage B 与 Stage C 阶段)。Stage B 阶段的失重(150~350°C)是由于有机物氧化降解(即脱挥发和燃烧阶段),而 Stage C 阶段的失重(350~650°C)则是由于剩余炭的燃烧造成的(即炭燃烧阶段)<sup>[25-27]</sup>。首先,L0S1 的燃烧速率相较于原料 SS 有所降低,体现在 190~590°C 区间 TG 曲线坡度的减缓,这主要是因为水热过程中的脱挥发分作用<sup>[28]</sup>。其次,随着 LC 以 3:7、5:5 和 7:3 比例的添加,样品燃烧后的残留物从 SS 单独水热(L0S1)时的 76.6%(mass)分别降低至 52.7%(mass)、37.5%(mass)和 25.8%(mass),这与其灰分含量的变化趋势相符。进一步分析 DTG 曲线可验证这一结果。由 SS 原料的 DTG 曲线可知,在 140~375°C 和 375~615°C 间出现的两个峰分别对应挥发分燃烧与焦炭燃烧过程,其中挥发分的燃烧占主导地位。但是,由于水热过程

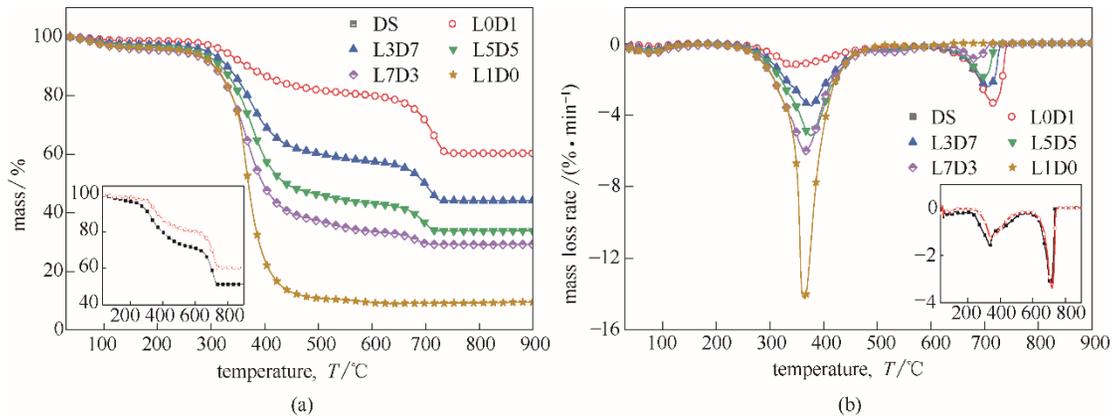


图6 DS和LC/DS水热炭的燃烧曲线

Fig.6 TG and DTG curves of DS and hydrochars derived from LC/DS

中SS的大部分有机物被水解并释放到液相与气相中,并有小部分挥发分再缩合生成固定碳,使得LOS1的挥发分燃烧程度减弱,体现为Stage B阶段的峰减弱;同时,随着LC的添加,共水热碳化过程的缩合与碳化作用被加强,促使水热炭中的固定碳含量增大且燃烧更为剧烈,体现为Stage C阶段的峰逐渐增强。这两者的共同作用使混合物DTG曲线上的两个峰逐渐合并为一个峰,并且整体趋势向LC的燃烧区间靠近,即向低温段区间移动。挥发分燃烧过程减弱可使整体燃烧火焰更加稳定,有利于混合物燃料的充分燃烧<sup>[25,29]</sup>。此外,Stage C阶段的失重趋势也与混合物中固定碳含量的变化趋势一致,侧面佐证了以上结论。

与SS的燃烧不同,DS的挥发分燃烧和焦炭燃烧发生在同一温度区间。在其DTG曲线中,150~550℃和550~790℃两峰分别对应为可燃组分的燃烧和矿物质的分解<sup>[13]</sup>,因此其燃烧过程也可分为三个阶段,分别是:脱水阶段(Stage A)、燃烧阶段(Stage B)、矿物质分解阶段(Stage C)<sup>[30]</sup>。在Stage A阶段,150℃以下的峰归因于水分蒸发,水热处理后的峰值明显低于原料的峰值,且随LC添加量的增加持续降低,这意味着水热处理增强了原料的疏水性。与LC/SS混合物的燃烧相似,随着LC添加量的增加,残留物逐渐由DS单独水热产物(L0D1)时的60.3%(mass)降低至29.2%(mass)(L7D3);同时,由于混合物固定碳含量的增大,燃烧过程变得更加强烈,且逐渐靠近LC的燃烧区间。此外,由于随着LC添加量的增大,混合物水热炭灰分含量逐渐降低,从而使得矿物质的分解(Stage C)逐渐减弱。

2.3.2 原料与水热炭的特征温度点 对原料及水

热炭的燃烧曲线和特征温度进行整理分析,详见表3。 $T_i$ 值是评价固体样品用作燃料时潜在火灾危险性的一个关键因素。由于芳构化程度的提高,两种污泥单独水热处理后 $T_i$ 值均有明显提升(SS: 210.8~222.7℃; DS: 240.3~292.1℃),且随着LC的添加 $T_i$ 值继续提高。高 $T_i$ 值表明水热炭的初始活性相较于原料有所提高,在安全操作、储存和运输等方面具有良好的性能。两种污泥单独水热处理后 $T_m$ 值(最大失重速率温度点)轻微增加,是由于此时挥发分燃烧占主导地位,但随着LC的添加,固定碳燃烧开始占主导地位,并且燃烧过程向低温区转移,相应 $T_m$ 值则逐渐靠近LC单独水热处理后的 $T_m$ 值(364.5℃)。此外,所有水热炭的 $T_i$ 值均低于原料 $T_i$ 值,说明水热处理缩短了燃烧过程,而随着LC添加量的增大所需时间更短。

SS和DS单独水热处理后,综合燃烧指数分别由 $3.37 \times 10^{-8} \text{ min}^{-2} \cdot \text{°C}^{-3}$ 和 $2.23 \times 10^{-8} \text{ min}^{-2} \cdot \text{°C}^{-3}$ 降低至 $0.92 \times 10^{-8} \text{ min}^{-2} \cdot \text{°C}^{-3}$ (L0S1)和 $0.99 \times 10^{-8} \text{ min}^{-2} \cdot \text{°C}^{-3}$ (L0D1),这可能是由于水热处理后灰分含量提高,难以燃烧的矿物质堵塞了孔洞,减少了与空气接触的表面积,从而降低了燃烧性能。LC单独水热处理的水热炭(L1S0、L1D0)由于自身相对低的灰分含量和高的固定碳含量,其燃烧过程更加充分,综合燃烧指数达到 $27.32 \times 10^{-8} \text{ min}^{-2} \cdot \text{°C}^{-3}$ 。对于SS,当LC分别以3:7、5:5和7:3比例添加时,综合燃烧指数逐渐提高至 $5.36 \times 10^{-8}$ 、 $10.60 \times 10^{-8}$ 和 $15.96 \times 10^{-8} \text{ min}^{-2} \cdot \text{°C}^{-3}$ ;LC/DS的混合也表现出同样的规律,只是提升幅度略小于LC/SS。由此可知,当LC与两种污泥分别以7:3比例混合时,燃烧过程更稳定更充分。

表 3 原料及其混合物水热炭的特征温度点和综合燃烧指数

Table 3 Characteristic temperatures and combustibility index of feedstocks and hydrochars

Sample	Residues /%(mass)	Characteristic temperatures /°C			$(dw/dt)_{\max}/$ (%(mass)·min <sup>-1</sup> )	$(dw/dt)_{\min}/$ (%(mass)·min <sup>-1</sup> )	$S \times 10^8/$ (min <sup>-2</sup> ·°C <sup>-3</sup> )
		$T_i$	$T_m$	$T_b$			
SS	57.7	210.8	309.1	730.5	-1.81	-0.60	3.37
L0S1	76.6	222.7	313.3	711.3	-0.95	-0.34	0.92
L3S7	52.7	315.7	384.7	696.9	-5.25	-0.71	5.36
L5S5	37.5	319.7	371.1	681.1	-7.69	-0.96	10.60
L7S3	25.8	325.4	366.7	669.2	-9.74	-1.16	15.96
L1S0	9.0	333.3	364.5	662.1	-13.96	-1.44	27.32
DS	50.9	240.3	330.7	789.5	-1.57	-0.65	2.23
L0D1	60.3	292.1	338.9	772.3	-1.22	-0.53	0.99
L3D7	43.9	299.4	375.7	745.4	-3.38	-0.78	3.97
L5D5	34.0	310.2	375.0	740.4	-5.03	-0.93	6.56
L7D3	29.2	312.4	367.3	716.1	-5.87	-1.03	8.67
L1D0	9.0	333.3	364.5	662.1	-13.96	-1.44	27.32

### 3 结 论

本文通过在两种污泥中分别添加不同比例的褐煤,研究共水热碳化过程的协同提质作用,进而揭示其内在性质对燃烧行为的影响,以期优化燃料品质。不同种类的污泥由于来源不一而具有不同的组分,组分的差异在一定程度上影响水热的提质效果并且改变后续燃烧行为。两种污泥与褐煤的共水热碳化过程均表现出明显的协同作用,但由于DS中含有较多常规条件下不易分解的矿物质,使得LC/DS混合物的协同效果总是不如LC/SS显著。

LC/SS和LC/DS的混合比例分别为5:5时,水热炭的炭产率、有机物保留率和碳保留率的协同系数最大(即协同效果最明显)。随着LC添加量的增大,水热炭热值逐步提高,H/C和O/C原子质量比逐渐降低,说明共水热碳化处理能够提高混合物水热炭的热值且加强其煤化程度。同时,共水热碳化对原料的提质效果在燃烧过程也得以体现,LC的添加不仅使燃烧过程中的两个主峰(挥发分燃烧与炭燃烧)逐渐合并为单一的炭燃烧峰(含部分挥发分燃烧),还提高了混合物水热炭的特征温度点(着火温度点、最大失重速率温度点等),使燃烧过程更加稳定且充分。

#### 参考文献

- [1] 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.
- [2] 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.

- [3] Parshetti G, Liu Z, Jain A, et al. Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy production with coal[J]. Fuel, 2013, **111** (3): 201-210.
- [4] Mun T Y, Tumsa T Z, Lee U, et al. Performance evaluation of co-firing various kinds of biomass with low rank coals in a 500 MWe coal-fired power plant[J]. Energy, 2016, **115**: 954-962.
- [5] 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]. Journal of Environmental Sciences, 2018, **69**(7): 1-10.
- [6] 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.
- [7] Liao 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.
- [8] Wu J H, Wang J, Liu J Z, et al. Moisture removal mechanism of low-rank coal by hydrothermal dewatering: physicochemical property analysis and DFT calculation[J]. Fuel, 2017, **187**: 242-249.
- [9] Liu J Z, Wu J H, Zhu J F, et al. Removal of oxygen functional groups in lignite by hydrothermal dewatering: an experimental and DFT study[J]. Fuel, 2016, **178**: 85-92.
- [10] Alvarez R, Clemente C, Gomez-Limon D. The influence of nitric acid oxidation of low rank coal and its impact on coal structure [J]. Fuel, 2003, **82**(15): 2007-2015.
- [11] Zhuang X Z, Huang Y Q, Song Y P, et al. The transformation pathways of nitrogen in sewage sludge during hydrothermal treatment[J]. Bioresource Technology, 2017, **245**(Pt A): 463-470.
- [12] 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].

- Journal of Environmental Management, 2017, **201**(2): 52–62.
- [13] Yao Z L, Ma X Q. Characteristics of co-hydrothermal carbonization on polyvinyl chloride wastes with bamboo[J]. Bioresource Technology, 2017, **247**: 302–309.
- [14] 王定美, 王跃强, 袁浩然, 等. 水热炭化制备污泥生物炭的碳固定[J]. 化工学报, 2013, **64**(7): 2625–2632.
- Wang D M, Wang Y Q, Yuan H R, et al. Carbon fixation of sludge biochar by hydrothermal carbonization[J]. CIESC Journal, 2013, **64**(7): 2625–2632.
- [15] Liao Y F, Ma X Q. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of coal and paper mill sludge[J]. Applied Energy, 2010, **87**(11): 3526–3532.
- [16] Li F Y, Cao X D, Zhao L, et al. Effects of mineral additives on biochar formation: carbon retention, stability, and properties[J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(19): 11211–11217.
- [17] Tay J H, Chen X G, Jeyaseelan S, et al. Optimising the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk[J]. Chemosphere, 2001, **44**(1): 45–51.
- [18] Seredych M, Bandosz T J. Tobacco waste/industrial sludge based desulfurization adsorbents: effect of phase interactions during pyrolysis on surface activity[J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(10): 3715–3721.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 庄修政, 黄艳琴, 阴秀丽, 等. 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 X Z, Huang Y Q, Yin X L, et al. Research on clean solid fuel derived from sludge employing hydrothermal treatment[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, **37**(1): 311–318.
- [22] 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): 1437–1446.
- 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): 1437–1446.
- [23] Zornoza R, Moreno-Barriga E, Acosta J A, et al. Stability, nutrient availability and hydrophobicity of biochars derived from manure, crop residues, and municipal solid waste for their use as soil amendments[J]. Chemosphere, 2016, **144**: 122–130.
- [24] Barbanera M, Cotana F, Di-Matteo U. Co-combustion performance and kinetic study of solid digestate with gasification biochar[J]. Renewable Energy, 2018, **121**: 597–605.
- [25] 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]. Applied Energy, 2013, **111**: 257–266.
- [26] 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.
- [27] Gil M V, Oulego P, Casal M D, et al. Mechanical durability and combustion characteristics of pellets from biomass blends[J]. Bioresource Technology, 2010, **101**: 8859–8867.
- [28] Mursito A T, Hirajima T, Sasaki K. Upgrading and dewatering of raw tropical peat by hydrothermal treatment[J]. Fuel, 2010, **89**(3): 635–641.
- [29] Peng C, Zhai Y B, Zhu Y, et al. Production of char from sewage sludge employing hydrothermal carbonization: char properties, combustion behavior and thermal characteristics[J]. Fuel, 2016, **176**: 110–118.
- [30] 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.