

张长飞, 葛仕福, 赵培涛, 等. 2011. 污泥合成燃料的研制及燃烧特性研究 [J]. 环境科学学报, 31(1): 130-135

Zhang C F, Ge S F, Zhao P T, et al. 2011. Development of synthetic sludge fuel and measurement of its combustion properties [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(1): 130-135

污泥合成燃料的研制及燃烧特性研究

张长飞, 葛仕福*, 赵培涛, 黄瑛, 葛剑

东南大学能源与环境学院, 南京 210096

收稿日期: 2010-04-16 修回日期: 2010-05-24 录用日期: 2010-05-26

摘要: 为实现污泥的资源化利用, 提出了一种无需干化就可直接将脱水污泥制成合成燃料的技术, 并对污泥合成燃料的制备条件和性能进行了研究. 结果表明, 当污泥 (含水率为 80%)、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、飞灰、木屑的质量比为 40:0.24:0.8:10:1 时, 在 1.2 MPa 压强下压滤 1 h 制成的污泥合成燃料无刺激性气味, 含水率为 38.76%, 抗压强度为 804.9 Pa, 热值为 2568.2 kJ/kg⁻¹. 同样条件下用煤粉代替木屑制成的污泥合成燃料也无刺激性气味, 含水率为 36.74%, 抗压强度为 861.5 Pa, 热值为 3462.3 kJ/kg⁻¹. 同时, 对污泥合成燃料的热解燃烧特性进行了研究. 结果发现, 两种污泥合成燃料热解过程可分为水分蒸发阶段、挥发分析出阶段、固定碳燃尽阶段. 423 K 前为水分析出阶段; 木屑合成燃料的着火温度、燃尽温度分别为 523 K 和 823 K, 失重率达 92.84%; 煤粉合成燃料着火温度、燃尽温度分别为 473 和 923 K, 失重率达 96.36%.

关键词: 污泥; 合成燃料; 燃烧特性

文章编号: 0253-2468(2011) 01-130-06

中图分类号: X703

文献标识码: A

Development of synthetic sludge fuel and measurement of its combustion properties

ZHANG Changfei, GE Shifu*, ZHAO Peitao, HUANG Ying, GE Jian

School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096

Received 16 April 2010;

received in revised form 24 May 2010;

accepted 26 May 2010

Abstract A new technique of producing a synthetic sludge fuel without drying was developed. The synthetic method and the properties of sludge fuel were studied. The sludge fuels were synthesized by combining the sludge with certain additives, then pressing the mixture under 1.2 MPa pressure for 1 hour. The results showed that when the water content of the original sludge was 80% and the weight ratio of the added chemicals to the sludge, including Fe^{3+} , Ca^{2+} , fly-ash, and sawdust was 40:0.24:0.8:10:1, the water content of the synthetic sludge fuel decreased to 38.76%, with a heating value of 2568.2 kJ/kg⁻¹ and compressive strength of 804.9 Pa, having no pungent odor. Under the same conditions, the synthetic sludge fuel made with coal instead of sawdust also had no pungent odor, with a water content of 36.74%, compressive strength of 861.5 Pa and a heating value of 3462.3 kJ/kg⁻¹. The combustion properties of the synthetic sludge fuel were also investigated. It was found that the pyrolysis process of fuel experienced three periods: water evaporation, devolatilization and char burnt. Water evaporation is also before 423 K. Devolatilization and char burnt temperature of sawdust synfuel are 523 K and 823 K, the weight loss rate is 92.84%, but coal synfuels are 473 K and 923 K, the weight loss rate is 96.36%.

Keywords sludge; synthetic fuel; combustion properties

1 引言 (Introduction)

近年来, 随着我国污水处理能力的快速提高, 污泥量也大幅增加. 目前, 我国城市污水处理厂每年排放的干污泥约为 30×10^4 t, 折合成湿污泥为 750×10^4 t (以含水率 96% 计), 并且正以每年高于 10% 的速度增长 (马青兰等, 2010). 因此, 污泥的有效、合理处置已成为一个重要且迫切需要解决的问题.

污泥中含有的大量有机质蕴涵着巨大的能量, 在实现无害化、稳定化、减量化污泥处置的基础上进一步实现污泥的燃料化, 具有可观的经济效益和环境效益 (刘丹, 2005; 李懂学, 2008; 舒展, 2007; 谭学军等, 2005).

目前, 污泥的处置方法主要有排海、填埋、农用、焚烧等. 与前 3 种处置方法相比, 焚烧处置具有减量化、无害化和资源化的显著优点 (奉华等,

基金项目: 江苏省社会发展计划资助项目 (No. BS2001029)

Supported by the Social Development Plan in Jiangsu Province (No. BS2001029)

作者简介: 张长飞 (1984—), 男, E-mail: dndx1984@126.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: ge1963@126.com

Biography: ZHANG Changfei (1984—), male, E-mail: dndx1984@126.com; * **Corresponding author:** E-mail: ge1963@126.com

2001). 污泥焚烧后剩余灰分的体积只有机械脱水污泥体积的 10% (Vesilind *et al*, 1996), 并且经过适当的物理和化学方法处理后, 还可作为建筑原材料、土地改良剂甚至吸附剂使用 (Otero *et al*, 2002). 同时, 焚烧过程中所有的病菌、病原体均能被彻底杀灭, 有毒有害的有机物能被彻底氧化分解, 还可使重金属的稳定性大大提高, 并能有效回收焚烧过程释放的热量. 然而经机械脱水后的污泥含水率仍较高, 一般在 70% ~ 80% 左右, 在没有其它热源的情况下无法直接燃烧 (Folgueras *et al*, 2004). 因此, 要进一步降低污泥的含水率, 必须对污泥进行干燥处理 (李爱民等, 2004). 但是, 将脱水污泥干燥成干污泥需要消耗大量能量, 运行成本高, 这使得该技术的推广应用难以实现. 在当前各种污泥燃料化技术方案中, 将干污泥与一定量的引燃剂、疏松剂、固硫剂及粘结剂混合制成污泥合成燃料的方案最切实可行. 引燃剂的使用可改善合成燃料的挥发分, 使合成染料易着火; 疏松剂能提高合成燃料的孔隙, 促使空气深入燃料内部, 进而使燃烧完全, 并可大大降低炉渣的含碳量. 基于此, 本文通过直接在含水率高于 80% 的脱水污泥中加入

适量的脱水剂、絮凝剂、稳定剂、煤粉或生物质 (木屑), 混合均匀后用压滤设备压滤成型, 制成污泥合成燃料, 并对污泥合成燃料的性能及热解燃烧特性进行研究. 以期污泥燃料化技术的发展提供参考, 并为解决污泥处置问题及缓解目前能源压力问题提供一种新思路.

2 材料及方法 (Materials and methods)

2.1 材料与仪器

材料: 实验用污泥取自南京江宁污水处理厂污泥浓缩池, 含水率为 80%; 实验用煤为无烟煤, 煤样过 160 目筛, 发热值为 21768.6 kJ kg⁻¹; 木屑为粉末状, 发热值为 12865.6 kJ kg⁻¹; 化学试剂: Fe³⁺ (以 FeCl₃ 的形式加入) 为粉末状分析纯; Ca²⁺ (以 CaO 的形式加入) 为粉末状分析纯; 引燃剂为苯甲酸. 污泥、煤粉、木屑的工业分析和元素分析见表 1.

仪器: 红外线快速水分测定仪由深圳市冠亚电子科技有限公司提供, 称重范围为 0~90g, 测温范围为 293~523K, 称重最小读数 0.001g, 功率为 270W, 频率 50Hz, SXHW-2 数显恒温热量仪测温范围 273~313K, 分辨率为 0.0001K; WCT22C 微机差热天平.

表 1 污泥、煤粉、木屑的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate analysis and elemental analysis of sludge, coal and saw dust

成分	工业分析					元素分析					发热量 / (MJ kg ⁻¹)
	全水分	外在水分	挥发分	固定碳	灰分	C	H	S	N	O	
污泥	80.14%	7.84%	50.26%	8.76%	22.16%	25.93%	4.17%	0.44%	0.75%	26.35%	9.24
煤粉	4.30%	3.38%	29.26%	43.64%	21.38%	60.72%	3.79%	0.48%	1.12%	7.92%	21.77
木屑	16.38%	9.63%	74.32%	16.22%	0.56%	48.32%	5.06%	0.07%	0.33%	33.26%	12.86

注: 工业分析参考煤的工业分析方法 (GB/T 212-2001) 测定; 外在水分指附着在颗粒表面的水分; 内在水分指吸附在颗粒内部毛细孔中的水分; 全水分指样品中全部的游离水分, 即外在水分和内在水分之和.

2.2 实验方法

实验时, 取污泥 40g, Ca²⁺ 和 Fe³⁺ 投加量按污泥

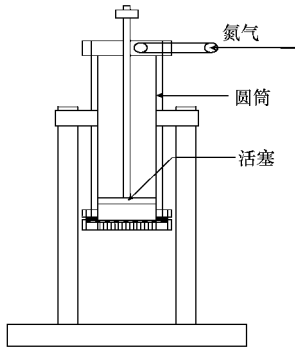


图 1 气压式污泥压滤实验装置

中固体含量的 3% 和 10% 加入, 分别加入 Ca²⁺、Fe³⁺、适量粉煤灰和一定量的生物质 (木屑) 或煤粉, 混合均匀后用压滤装置 (图 1) 在一定压力下压滤成型, 测定含水率, 并进行嗅觉评价. 实验时污泥合成燃料的含水率采用红外线快速水分测定仪测定, 热值用 SXHW-2 数显恒温热量仪测定.

3 污泥合成燃料原理 (Theory of synthetic sludge fuel)

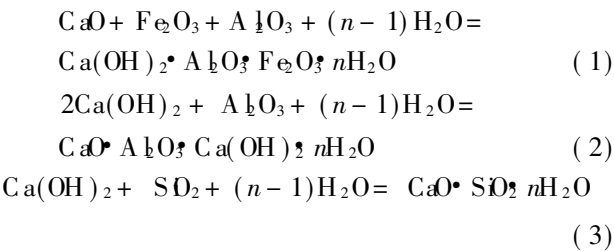
污泥合成燃料需具备一定热值和稳定性, 无明显刺激性气味, 并具有一定的强度, 便于储藏和运输. 因此, 通常需要使用脱水剂 (Fe³⁺) 改善污泥脱水性能, 增加污泥燃料强度, 同时进行飞灰的稳定除臭处理, 最后添加煤、生物质等以增加燃料的热

Fig. 1 Experimental equipment used to prepare the synthetic sludge fuel under air pressure

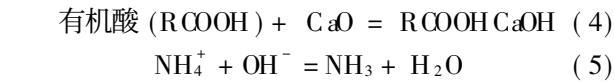
值,从而提高污泥燃烧效率.

Fe^{3+} 通过中和带电颗粒与污泥反应,形成氢氧化铁复合物, Fe^{3+} 水解-聚合的中间产物带有一定电荷,以中和胶体所带电荷使胶体相互粘结脱稳.同时,水解-聚合过程中伴有氧桥化脱离子作用,有高聚物生成,可以发挥吸附架桥和网捕作用使胶体脱稳,从而大大改善污泥的脱水性能(张永清,1990).

飞灰通常具有较高的活性,可代替石灰用于污泥的稳定化处理.飞灰以不规则形状聚合体居多,可为污泥中固体颗粒提供吸着点.研究表明(谭学军等,2005),飞灰的主要成分是 CaO 、 SiO_2 和 Al_2O_3 ,并含有高浓度的碱土金属盐酸盐和硫酸盐,当有硅土、铝和铁的氧化物存在时,这些物质会和石灰发生发热反应,产生凝硬性的复杂氢氧化物,具体反应如下:



同时,需要改变污泥的 pH 值,减少致病微生物含量,从而有效控制臭味.研究发现(谭学军等,2005),在碱性条件下, NH_4^+ 被转化为 NH_3 ,pH 值越高,碱稳定处理中污泥释放的 NH_3 就越多.同时,高 pH 值能去除由 H_2S 引起的臭味及其它含硫的臭味污染物,反应式如下:



形成的 CaCO_3 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 复合物,可为小颗粒污泥的聚集提供载体,并提高污泥的脱水性能. Ca 既能够固硫,还能降低合成燃料的着火温度. 燃煤、生物质等均具有较高的热值,可作为污泥合成燃料的助燃剂,提高污泥热值利用率.

4 结果(Results)

4.1 飞灰添加量对泥饼含水率的影响

取 500mL 烧杯 5 个,依次标号. 分别取污泥 40g Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 投加量按污泥中固体含量的 3% 和 10% 加入,先加入 Fe^{3+} 再加 Ca^{2+} ,再分别加入不同质量的飞灰,搅拌均匀后用压滤装置在 1.0MPa 下压滤 1h 测定含水率曲线,结果如图 2 所示. 从图 2

可以看出,随着飞灰与绝干污泥(指不含任何水分的污泥)质量比的上升,泥饼含水率下降,当飞灰与绝干污泥质量比为 1.25 时,泥饼含水率达到最低为 42.8%;飞灰与绝干污泥质量比再上升时,泥饼含水率基本不变.因此,飞灰与绝干污泥的最佳配比为 1.25

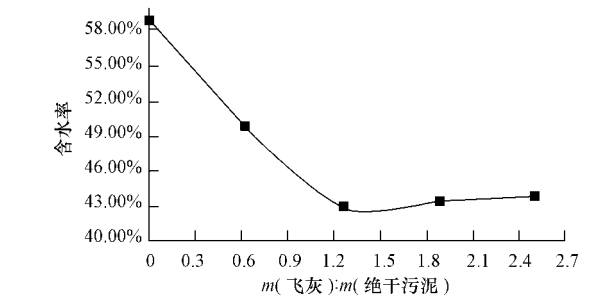


图 2 飞灰添加量与泥饼含水率关系
Fig 2 Relationship between weight percent of fly ash and final water content

4.2 压滤压强对泥饼含水率的影响

取 500mL 烧杯 5 个,依次标号. 分别取污泥 40g Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 投加量按污泥中固体含量的 3% 和 10% 加入,先加 Fe^{3+} 再加 Ca^{2+} ,搅拌均匀后用压滤装置在不同压强下压滤 1h 测定含水率(图 3). 图 3 结果表明,压滤压强从 0.2MPa 升至 1.2MPa 泥饼含水率从 44.4% 降低到 38.4%,脱水效果明显;当压强上升到 1.4MPa 时,泥饼含水率变化不大.为降低处理成本,本实验压滤压强取值为 1.2MPa

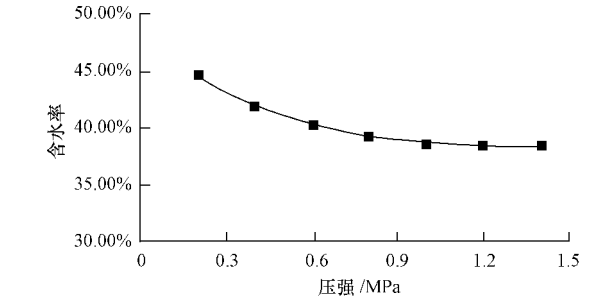


图 3 压滤压强与泥饼含水率关系
Fig 3 Relationship between applied pressure and water content

4.3 木屑、煤粉添加量对泥饼含水率的影响

取 500mL 烧杯 10 个,依次标号. 分别取污泥 40g Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 投加量按污泥中固体含量的 3% 和 10% 加入,先加入 Ca^{2+} 再加入 Fe^{3+} ,粉煤灰按飞灰与绝干污泥比 1.25 加入,再分别加入不同量的生物质(木屑),混合均匀后用压滤装置在 1.2MPa 下压滤 1h 制得木屑合成燃料. 相同条件下用煤粉代替木屑制备煤粉合成燃料. 测定含水率曲线结果如图

4所示. 由图 4a可知, 随着木屑与绝干污泥配比的上升, 泥饼含水率显著下降, 当配比上升至 12.5%时, 泥饼含水率降为 38.76%, 再提高配比时泥饼含水率变化不明显. 由图 4b可知, 随着煤粉与绝干污泥配比的上升, 泥饼含水率显著下降, 当配比上升至 12.5%时, 泥饼含水率降为 36.74%, 继续提到煤粉与绝干污泥配比含水率虽仍有小幅下降, 但考虑到成本问题, 选择配比为 12.5%.

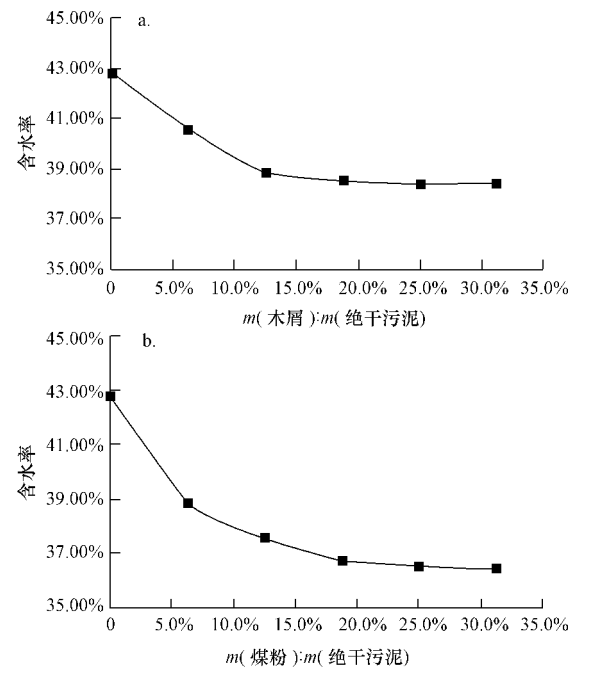


图 4 木屑 (a)及煤粉 (b)添加量与泥饼含水率关系
Fig 4 Relationship between weight percent of saw dust (a) or coal (b) and water content

4.4 污泥合成燃料制备及抗压强度和发热量

综上所述, 污泥合成燃料的制备方案应为: 污泥、Fe³⁺、Ca²⁺、飞灰、木屑或煤粉的质量比为 40:0.24:0.8:10:1, 在 1.2MPa下压滤 1h成型. 在此条件下, 制取木屑合成燃料、煤粉合成燃料各 3个, 进行污泥合成燃料的抗压强度和发热量测定实验, 结果如表 2所示. 由表 2可知, 木屑合成燃料无刺激性气味, 平均抗压强度为 804.9Pa, 平均发热量为 2568.2 kJ kg⁻¹; 煤粉合成燃料无刺激性气味, 平均抗压强度

为 861.5Pa, 平均发热量为 3462.3 kJ kg⁻¹.

表 2 污泥合成燃料抗压强度和发热量表

Table 2 Compressive strength and heat value of sludge synfuel			
污泥燃料	序号	抗压强 /Pa	发热量 / (kJ kg ⁻¹)
煤粉合成燃料	1	860.5	3487.28
	2	862.4	3430.74
	3	861.7	3468.88
	平均值	861.5	3462.3
木屑合成燃料	1	805.4	2578.32
	2	803.7	2530.28
	3	805.6	2596.15
	平均值	804.9	2568.2

注: 热值测定时样品质量为 0.3000g, 粒度 0.2mm, 充氧压力 3MPa, 充氧时间 20s, 测定时间 10min, 抗压强度测定样品高度为 20mm.

4.5 污泥合成燃料的热重实验

热重分析 (TGA) 是研究物质热解及燃料燃烧特性的经典方法. 取木屑合成燃料和煤粉合成燃料各 20mg 左右, 放入差热天平的坩埚内, 保护气为氮气, 热解和燃烧阶段向差热天平通入流量为 70 mL·min⁻¹ 的空气. 以 298K·min⁻¹ 的升温速率加热污泥合成燃料至完全燃烧, 热重分析结果见图 5. 从图 5 可以看出, 在热失重的初期, 有一个明显且迅速的失水阶段, 随着温度的继续升高, 样品经历挥发分着火燃烧、固定碳着火燃烧阶段, 质量迅速减少, 最终样品质量保持不变. 由热重实验数据整理得失重率 I (曹晓哲等, 2009):

$$I = (m_0 - m_i) / (m_0 - m_\infty)$$

式中, m₀ 为试样初始质量 (mg), m_i 为温度 T 时的质量 (mg), T_i 为着火温度 (K), m_∞ 为试样燃烧完全后的质量 (mg).

图 6 为木屑合成燃料和煤粉合成燃料失重率曲线. 图 6 结果表明, 两种污泥合成燃料热解燃烧过程大致可分为干燥阶段、挥发分析出阶段、燃烧阶段、燃尽阶段. 两种合成燃料在 323K 之前失重明显, 为水分蒸发阶段, 323~573K 为挥发分析出阶段, 623~923K 为燃烧阶段. 实验样品的热解及燃烧特性参数见表 3. 木屑合成燃料、煤粉合成燃料的最终失重

表 3 实验样品的热解及燃烧特性参数

Table 3 Pyrolysis and combustion parameters of the experimental samples						
污泥燃料	热解特性参数			燃烧特性参数		最大失重率
	T _w /K	T _v /K	T _f /K	T _{max} /K	T ₀ /K	
木屑合成燃料	293~423	523~623	523	673	823	92.84%
煤粉合成燃料	293~423	573~623	573	773	923	96.36%

注: T_w 为水分析出温度; T_v 为挥发分析出温度; T_f 为着火温度; T_{max} 为燃烧速率最大温度; T₀ 为初始燃尽温度.

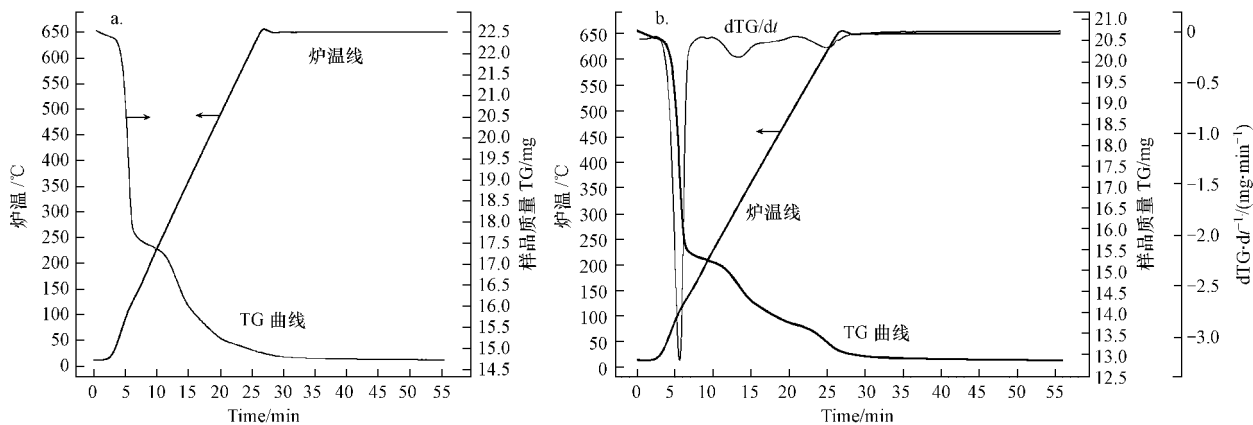


图 5 木屑合成燃料 (a)和煤粉合成燃料 (b)的热重曲线
Fig 5 TG curve of sawdust synfuel (a) and coal synfuel(b)

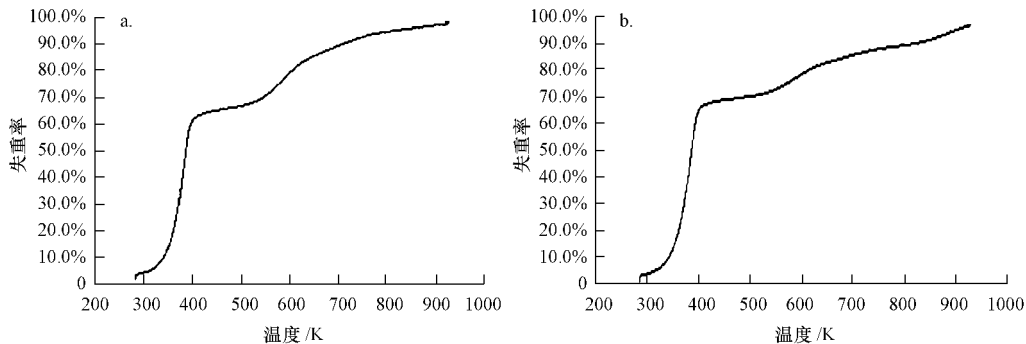


图 6 木屑合成燃料 (a)和煤粉合成燃料 (b)失重率曲线
Fig 6 Weight loss rate of sawdust synfuel(a) and coal synfuel(b)

效率分别为 92.84%和 96.36%,说明污泥能够大部分燃烧,燃烧效果理想.

5 结论 (Conclusions)

1)采用含水率为 80%的污泥,当飞灰与绝干污泥最佳配比为 1:25时,压滤 (1.0MPa下压滤 1h)泥饼含水率为 42.8%.污泥、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、飞灰、煤粉的质量比为 40:0.24:0.8:10:1,在最佳压强 1.2MPa下压滤 1h制成的污泥合成燃料无异味,含水率为 36.74%,抗压强度为 861.5Pa,热值为 3462.3 kJ/kg.用木屑代替煤粉,同样条件下制得的泥合成燃料无异味,含水率为 38.76%,抗压强度为 804.9Pa,热值为 2568.2 kJ/kg.

2)两种污泥合成燃料热解/燃烧过程大致可分为干燥阶段、挥发分析出阶段、燃烧阶段、燃尽阶段.两种污泥合成燃料在 423K 之前为水分蒸发阶段.木屑合成燃料着火温度约 523K, 523~623K 之间为挥发分析出阶段,燃烧速率最大温度约 673K,燃尽温度约 823K,失重率达 92.84%.煤粉合成燃

料着火温度约 523K, 473~623K 之间为挥发分析出阶段,燃烧速率最大温度约为 773K,燃尽温度约 923K,失重率达 96.36%.

责任作者简介:葛仕福 (1962—),教授,博士生导师,主要从事固体废弃物处理及资源化利用等方面研究. E-mail: ge1962@126.com

参考文献 (References):

曹晓哲,刘建忠,赵卫东. 2009 煤泥水煤浆燃烧特性的热重研究 [J]. 煤炭学报, 10: 1394-1398

Cao X Z, Liu J Z, Zhao W D. 2009. A thermogravimetry investigation on the combustibility of coal/water slurry [J]. Journal of China Coal Society, 10: 1394-1398 (in Chinese)

Folgues M B, Diaz RM, Xiberta J. 2004. Sulphur retention during co-combustion of coal and sewage sludge [J]. Fuel, 83 (10): 1315-1322

刘丹. 2008. 关于城市污泥燃料化的方案 [J]. 上海节能, 7: 23

Liu D. 2008. The program on the fuel with municipal sewage sludge [J]. Shanghai Energy Conservation, 7: 23 (in Chinese)

李懂学. 2008. 中小型污水厂剩余污泥合成燃料的实验研究 [D]. 重

- 庆: 重庆大学
- Li D X. 2008 Experimental research on excess sludge synthetic fuel in middle and small sewage treatment plants [D]. Chongqing Chongqing University (in Chinese)
- 舒展. 2007 制革污泥与煤掺烧的研究 [J]. 能源与环境, 6: 17
- Shu Z. 2007 Tannery sludge with coal combustion research [J]. Energy and Environment 6: 17 (in Chinese)
- 李爱民, 曲艳丽, 杨子贤. 2004 污水污泥干燥过程中表观形态变化及水分析出特性 [J]. 化工学报, 55 (6): 1011-1013
- Li A M, Qu Y L, Yang Z X. 2004. Surface configuration and moisture transference during sewage sludge drying [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 55 (6): 1011- 1013 (in Chinese)
- 马青兰, 闫瑾. 2010 城市污泥的处置及农用资源化评析 [J]. 科技情报开发与经济, 20 (5): 141-143
- Ma Q L, Yan J. 2010 Disposal of municipal sludge and the evaluation on its agricultural reclamation [J]. Sci-Tech Information Development and Economy, 20 (5): 141-143 (in Chinese)
- Otero M, Díaz Calve L F, *et al*. 2002. Analysis of the combustion of sewage sludge and coal by TG-MS [J]. Biomass and Bioenergy, 22 (4): 319-329
- 谭学军, 尹军. 2005 污水污泥处理处置与资源化利用 [M]. 北京: 化学工业出版社. 163-164
- Tan X J, Yi J. 2005 Handling Disposal with Utilization of Sewage Sludge [M]. Beijing Chemical Industry Press 163- 164 (in Chinese)
- Vesilind A P, Ramsey T B. 1996 Effect of drying temperature on the fuel value of wastewater sludge [J]. Waste Management and Research, 14 (2): 189-196
- 张永清. 1990 聚合 FeCl_3 水处理剂的作用机理及应用 [J]. 衡阳师专学报, 6: 27-29
- Zhang Y Q. 1990 The acting mechanism and the use of the polymerizing FeCl_3 as a water-treatment agent [J]. Journal of Hengyang Normal University, 6: 27-29 (in Chinese)