

污泥与醋糟共热解特性及碱金属迁移规律

李强强 张阳倩 郑 颜 张毅民*

(绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津大学化工学院, 天津 300350)

摘要: 分别采用热重分析仪、真空固定床反应器和原子吸收光谱研究了污泥与醋糟共热解过程中反应动力学、产物分布和碱金属迁移行为, 探究了协同效应及碱金属迁移规律。结果表明, 两者共热解过程中存在明显协同效应; 与理论计算相比, 混合物分解所需的活化能下降了 35.38%~29.49%, 脱挥发指数比计算低 3.5×10^{-8} 。协同效应导致气体产率增加, 生物炭、液体产率降低; 醋糟的存在加速了污泥的脱挥发分析出, 提高了气体产物中合成气含量, 加大了生物炭中大芳香环的裂解反应, 使生物油中酚类和酯类物质含量明显增加; 热解终止时, 碱金属元素析出量达到 79.19%~86.73%。

关键词: 污泥; 醋糟; 共热解; 协同效应; 碱金属

中图分类号: TQ131.1; TK6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)11-2057-09

DOI: 10.11862/CJIC.2019.252

Co-pyrolysis Characteristics of Sewage Sludge and Vinegar Residue and Migration Law of Alkali Metals

LI Qiang-Qiang ZHANG Yang-Qian ZHENG Yan ZHANG Yi-Min*

(Key Laboratory for Green Chemical Technology of the State Ministry of Education,
School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: The synergetic effects during co-pyrolysis of sewage sludge and vinegar residue were investigated concerning the product distribution and reaction kinetics by thermogravimetric analysis and vacuum fixed bed reactor, and the alkali metals migration rules was analyzed by atomic absorption spectrophotometer. Results indicated that there is a significantly synergetic effect during the co-pyrolysis process. Kinetics was analyzed by Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) method, and the activation energies needed were 35.38%~29.49% decreased for the decomposition of mixture compared with theoretical calculation and the devolatilization index were 3.5×10^{-8} lower than calculation. The synergetic effect resulted in an increase in gas yields but a decrease in char yield and liquid. The presence of vinegar residue promoted the devolatilization of sewage sludge, improved the syngas (H_2+CO) content in the gaseous products, and promoted the cracking reactions of large aromatic rings in the resulted char. In addition, the co-pyrolysis process has a good effect on increasing phenols and esters of its bio-oil. At the end of pyrolysis process, the exhalation rate of alkali elements reached 79.19%~86.73%.

Keywords: sewage sludge; vinegar residue; co-pyrolysis; synergetic effect; alkali metals

污泥(sewage sludge, 简称 SS)是废水处理厂产生的固体废物, 随着城市化和工业化的快速发展, 污泥产生量急剧增加, 其处理已成为亟待解决的问题^[1]。污泥中存在的有毒有害物质, 如病毒、细菌、二恶英、不可生物降解的有机化合物、重金属等, 如处置不当, 将会导致许多环境问题^[2]。传统的污泥处理

题^[1]。污泥中存在的有毒有害物质, 如病毒、细菌、二恶英、不可生物降解的有机化合物、重金属等, 如处置不当, 将会导致许多环境问题^[2]。传统的污泥处理

收稿日期: 2019-08-14。收修改稿日期: 2019-10-16。

国家科技支撑项目(No.2014BAD24B00)和中小企业发展专项资金(No.SQ2013ZOA100002)资助项目。

*通信联系人。E-mail: zhangym@tju.edu.cn

方法有很多,如焚烧、垃圾填埋和海洋处理等^[3]。然而,这些方法不可避免会带来严重的污染事故和高的处理成本。热解是一种有效和潜在解决这些问题的方法,通过高温热化学处理将有机废弃物分解成气、液、固能源产品和化工原料,并且杀死病毒、细菌,避免有毒有害化合物的产生^[4]。由于低挥发分、高灰分和低热值,污泥单独热解很难产生高质量的燃料,因此有必要加入另一种能量密度较高的有机质,实现能量补充,提升污泥热解效率。

醋糟(vinegar residue,简称 VR)是一种食醋工业产生的剩余物,主要由木质纤维素和粗蛋白组成,因其挥发性物质高、灰分含量低、具有较好的热解特性,可作为生物质能源转化的优良原料^[5],用醋糟和污泥共热解可弥补污泥单独热解的不足,两者间可能存在一定相互作用。林顺洪等^[6]利用 TG-FTIR 研究了污泥与垃圾混合热解过程,发现两者热解过程存在协同作用,当垃圾与污泥混合比例为 50%(w/w)时,热解过程表现为促进作用。Wang 等^[7]研究了麦秸-污泥混合物中麦秸的热解温度和比例对产物分布的影响,结果表明,麦秸的存在加速了共热解反应,并且随着温度的升高,污泥热解产气量增加,而液相产率和炭相产率下降。Ruiz-Gómez 等^[8]报道了在流化床热解反应器中,污泥和消化粪便热裂解,未表现出明显的协同效应。Huang 等^[9]通过稻草和锯末与 SS 共热解降低了生物炭的产量,也发现生物炭中

有机质的含量显著提高。此外,生物炭产品中重金属的总含量,特别是铜、锌、镍含量均按预期降低。Yang 等^[10]研究发现,生物质灰分在热解过程中起催化剂的作用,其催化性能 $K^+ > Na^+ > Ca^+ > Mg^+$ 。这些研究成果都为本课题的研究奠定了理论基础。最近,本实验室利用发酵沼渣与木屑共热解得到了很好的结果^[10]。但目前关于醋糟单独热解及污泥与醋糟共热解的研究鲜有报道。

本文以生活污水和醋糟为原料,采用热重分析对污泥、醋糟、污泥与醋糟共混物热解行为进行探究,利用真空固定床反应器进行产物分析,以探究两者的协同作用;利用原子吸收光谱探究碱金属共热解过程中的迁移规律。

1 实验部分

1.1 实验材料

本实验所用的污泥取自天津市某污水处理厂,醋糟为山西某酿醋厂产生的废渣。将样品研磨过筛至 100 目以下,并在 105 °C 下干燥 24 h,用密封袋贮放入干燥器皿内待用。在共热解实验中,将醋糟与污泥按照质量比 1:1 混合均匀^[10-11]。根据 GB/T28731-2012,污泥与醋糟分别在管式炉和 Vario-Macro-CHN/CHNS 元素分析仪中进行工业分析和元素分析,结果见表 1。

表 1 污泥和醋糟工业分析与元素分析

Table 1 Proximate and elemental analysis of sewage sludge and vinegar residue

	Dry basis / % (w/w) (Proximate analysis)				Dry basis / % (w/w) (Elemental analysis)				
	Moisture	Volatiles	Fixed carbon	Ash	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Oxygen ^a
Sewage sludge	7.53±0.02	41.65±0.02	3.23±0.02	47.59±0.02	21.55±0.002	3.61±0.002	1.03±0.002	0.03±0.002	26.19±0.002
Vinegar residue	6.30±0.02	64.21±0.02	21.24±0.02	8.25±0.02	46.02±0.002	7.45±0.002	1.75±0.002	—	36.53±0.002

^a By difference

1.2 实验设备及方法

采用德国耐驰 TG-209F3 对污泥、醋糟单独热解及共热解过程进行程序热重分析,研究样品的热解特性和降解动力学。将大约 10 mg 样品原料放入氧化铝坩埚中,以氮气作为载气和保护气,将样品从室温加热到 900 °C,加热速率分别为 10、20、30 °C·min⁻¹,所有样品在相同条件下进行测试。脱挥发性指数 D_i 用来评估样品挥发性释放速率^[12]。

$$D_i = \left(\frac{dw}{dt} \right)_{\max} \left(\frac{dw}{dt} \right)_{\text{mean}} M_{\infty} / T_i T_{\max} \Delta T_{1/2} \quad (1)$$

式(1)中: $\left(\frac{dw}{dt} \right)_{\max}$: 最大失重速率, %·min⁻¹; $\left(\frac{dw}{dt} \right)_{\text{mean}}$: 热裂解中平均的失重速率, %·min⁻¹; M_{∞} : 热重分析终了时残余物的分率, %; $\Delta T_{1/2}: T_{\max}$ 与 $\left(\frac{dw}{dt} \right) / \left(\frac{dw}{dt} \right)_{\max}$ 时对应的温度差值, °C。

式(1)中,一系列质量损失率的热解组成可以用式(2)表示为:

$$D = \sum_i \eta_i D_i \quad (2)$$

式(2)中: η_i :表示每个阶段的裂解量占总裂解量的百分率。

为了研究这 2 个样品的共热解是否存在协同效应或拮抗效应,通过 TG 曲线的实验值与计算值的偏差进行更直观比较的方法研究,如式(3~5)所示:

$$\Delta W = W_{\text{exp}} - W_{\text{cal}} \quad (3)$$

$$W_{\text{cal}} = 0.5W_{\text{SS}} + 0.5W_{\text{VR}} \quad (4)$$

$$\left(\frac{dw}{dt}\right)_{\text{cal}} = 0.5\left(\frac{dw}{dt}\right)_{\text{SS}} + 0.5\left(\frac{dw}{dt}\right)_{\text{VR}} \quad (5)$$

式(3)、(4)和(5)中: ΔW :热重分析中实验值与理论值的差值,%; W_{exp} :热重实验每个温度点对应的质量,%; W_{cal} :热重实验每个温度点对应的质量计算值,%; W_{SS} :污泥在热重实验中对温度点的重量,%; W_{VR} :醋糟在热重实验中对温度点的重量,%; $\left(\frac{dw}{dt}\right)_{\text{SS}}$:污泥的失重速率,% $\cdot\text{min}^{-1}$; $\left(\frac{dw}{dt}\right)_{\text{VR}}$:醋糟的失重速率,% $\cdot\text{min}^{-1}$ 。

热解过程的影响程度可以通过热解动力学参数进行表征,通过对样品进行热解动力学分析可以更好掌握热解反应机理,从而可以预测反应速率和反应的难易程度。采用常用的非等温热解无模型机理 Kissinger Akahira Sunose(KAS)方法计算不同升温速率下的活化能,如式(6)所示^[13-14]:

$$\ln(\beta/T_{\alpha}^2) = \text{const} - E_{\alpha}/(RT_{\alpha}) \quad (6)$$

式(6)中: T_{α} :特定转化率对应温度,K; β :升温速率,K $\cdot\text{min}^{-1}$; E_{α} :反应活化能,kJ $\cdot\text{mol}^{-1}$; R :通用气体常数(8.314 J $\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。

根据式(6),通过对 $\ln(\beta/T_{\alpha}^2)$ vs $1/T_{\alpha}$ 拟合,计算特定转化率 α 下的活化能(E_{α})。

热解实验在真空固定床反应器中进行,每次实验称量大约 10 g 干燥后的样品,用氮气将反应器中空气进行吹扫,然后用真空泵将 N_2 抽出,为热解实验提供真空环境,反应器中的初始总压力约为 5 kPa。反应过程中,反应器中总压力总是低于 70 kPa,热解反应可视为真空反应过程;在加热控制器的控制下,采用 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率,将每个样品从环境温度加热到 900 $^{\circ}\text{C}$,并保温 2 h,以确保足够的反应时间。挥发性产物(焦油和气体)通过冷凝并装置并用真空泵抽出,待反应结束后,用二氯甲烷和异丙醇将生物油从体系中洗出。不凝性气体用累积体积流量计测量,用气囊收集。当反应器中的温度低于 100 $^{\circ}\text{C}$ 时,收集并称重生物炭。本研究中的每个实验重复 3 次。

$$C_{\text{yield},i} = \frac{Y_{1,i} + Y_{2,i}}{2} \quad (7)$$

式(7)中: $C_{\text{yield},i}$:产物产量的理论计算值, i 代表气体、固体、液体; $Y_{1,i}$:污泥产物的产率,包括气体、固体和液体的产率; $Y_{2,i}$:醋糟的产率,包括气体、固体和液体的产率。

$$C_{\text{mfra},m} = \frac{F_{1,\text{gas},m} Y_{1,\text{gas}} + F_{2,\text{gas},m} Y_{2,\text{gas}}}{Y_{1,\text{gas}} + Y_{2,\text{gas}}} \quad (8)$$

式(8)中: $C_{\text{mfra},m}$:共混物中气体组分的物质的量分数的计算值, m 代表 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 ; $F_{1,\text{gas},m}$:污泥裂解气中气体组分 m 的物质的量分数; $F_{2,\text{gas},m}$:醋糟裂解气中气体组分 m 的物质的量分数; $Y_{1,\text{gas}}$:裂解污泥气体产量,L $\cdot\text{g}^{-1}$; $Y_{2,\text{gas}}$:裂解醋糟气体产率,L $\cdot\text{g}^{-1}$ 。

实验值与理论值的平均相对偏差为:

$$\overline{RD} = \frac{|X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}}|}{X_{\text{cal}}} \times 100\% \quad (9)$$

式(9)中: $\overline{RD}$:平均相对偏差; X_{exp} :实验值; X_{cal} :计算值。

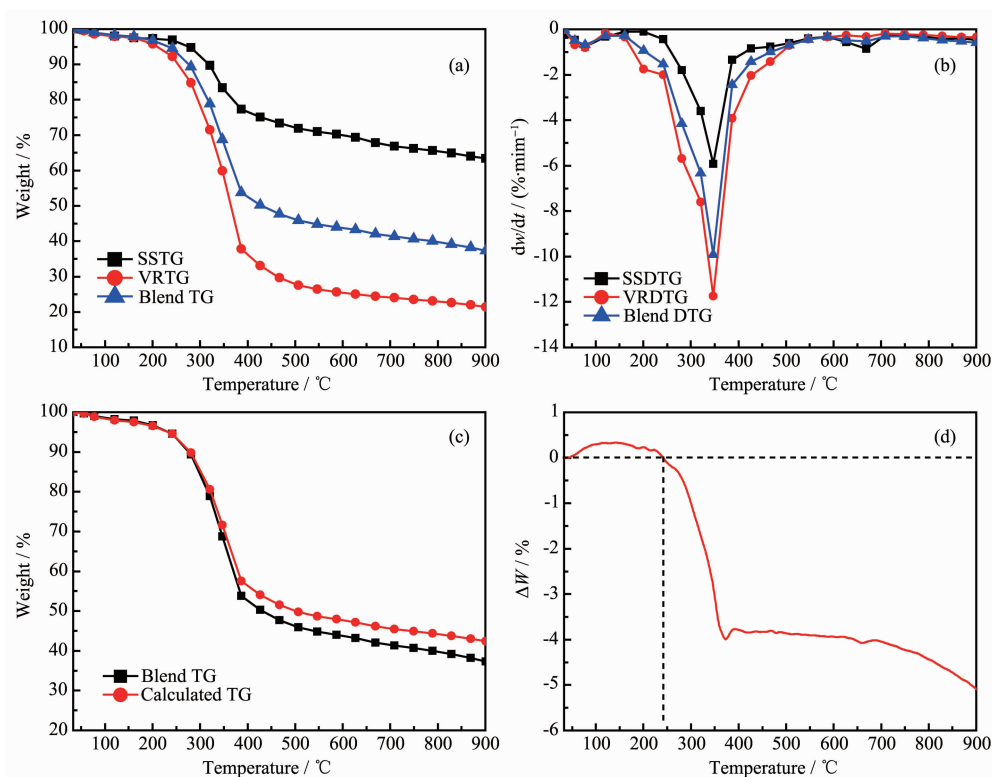
1.3 真空反应产物分析

使用 SP-6800A 气相色谱进行混合气体分析,采用热导池检测器(TCD)检测混合气体中 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 组成;在 4 000~400 cm^{-1} 波数范围,采用红外光谱仪(Nicolet 6700)记录原料与生物炭表面官能团;采用原子吸收光谱(ICE 3000)测定生物炭中碱金属迁移规律;采用气相色谱-质谱仪(Agilent 6890 GC-5795C MS)和 HP-5MS 毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm)分析焦油的化学成分,对大于 1%(峰面积)成分进行分族统计。

2 结果与讨论

2.1 热重分析

污泥、醋糟单独热解和共热解的 TG 及 DTG 曲线如图 1(a,b)所示,对应热解参数如表 2 和表 3 所示。从图 1 可以看出,醋糟热解第 1 阶段发生在 200 $^{\circ}\text{C}$ 之前,醋糟中含有的自由水与结合水受热释放出来。第 2 阶段在 200~440 $^{\circ}\text{C}$,是产生焦油和裂解气的主要热解阶段,醋糟热失重速率明显加快;从对应的 DTG 曲线可以看出,最大失重速率也出现在该阶段,为 14.21% $\cdot\text{min}^{-1}$,对应的温度是 358.80 $^{\circ}\text{C}$,此温区总失重率约为 61.48%,这主要是 3 种组分在不同温度区间的热裂解造成,半纤维素主要在 200~260 $^{\circ}\text{C}$ 间发生分解,纤维素在 240~350 $^{\circ}\text{C}$ 间发生分解,而木质素在 260~500 $^{\circ}\text{C}$ 间发生慢速的分解^[15-17],醋糟的热解主要集中在 200~440 $^{\circ}\text{C}$ 之间。第 3 阶段



(a) TG curves; (b) DTG curves; (c) Comparison of experimental and calculated TG curves of blend samples; (d) ΔW of blend sample

图 1 SS、VR 和共混物样品的热解特性曲线

Fig.1 Pyrolysis characteristic curves of SS, VR and the blend samples

表 2 相关热解参数

Table 2 Related pyrolysis parameters

Sample	$T_i^a / ^\circ\text{C}$	$\text{DTG}_1^b / (\% \cdot \text{min}^{-1})$	$T_1^c / ^\circ\text{C}$	$a_1^d / \%$	$\text{DTG}_2^b / (\% \cdot \text{min}^{-1})$	$T_2^c / ^\circ\text{C}$	$a_2^d / \%$	$T_f^e / ^\circ\text{C}$	$M_f^f / \%$
VR	301.00	14.21	358.80	61.48	—	—	—	612.68	21.37
SS	302.81	5.94	346.20	41.37	0.87	668.20	87.88	812.89	63.36
Blend	296.85	11.38	352.10	55.02	0.36	644.91	91.29	764.78	37.27

^a T_i is the initial decomposition temperature; ^b DTG_1 , DTG_2 are the mass loss rate according to the first peak and the second peak; ^c T_1 , T_2 are the temperature according to the first peak and the second peak; ^d a_1 , a_2 are the conversion rate according to the first peak and the second peak; ^e T_f is the terminated temperature; ^f M_f is the pyrolysis residue mass

表 3 热解原料脱挥发分指数

Table 3 Devolatilization index of pyrolysis samples

Sample	$\left(\frac{dw}{dt}\right)_{\text{mean1}}^a / (\% \cdot \text{min}^{-1})$	$\Delta T_{1/2}^b / ^\circ\text{C}$	η_1	D_1	$\left(\frac{dw}{dt}\right)_{\text{mean2}}^a / (\% \cdot \text{min}^{-1})$	$\Delta T_{1/2}^b / ^\circ\text{C}$	η_2	D_2	D
VR	3.53	49.12	1	7.40×10^{-7}	—	—	—	—	7.40×10^{-7}
SS	1.48	35.31	0.80	9.7×10^{-8}	0.45	60.31	0.20	6.0×10^{-9}	7.9×10^{-8}
Blend	2.61	42.32	0.89	4.21×10^{-7}	0.19	45.21	0.11	4.7×10^{-9}	3.75×10^{-7}

^a $\left(\frac{dw}{dt}\right)_{\text{mean1}}$, $\left(\frac{dw}{dt}\right)_{\text{mean2}}$ are the average mass loss rate according to the first peak and the second peak; ^b $\Delta T_{1/2}$, $\Delta T_{1/2}^2$ are the temperature range (half peak width) according to the first peak and the second peak

发生在 440~900 °C, 为醋糟中木质素分解和炭化阶段。相比而言, 污泥的热解过程第 1 阶段发生在 220 °C 之前, 主要为污泥脱水阶段, 对应的失重率很小; 第 2 阶段发生在 220~500 °C, 为挥发分析出阶段, 该阶段污泥中生物质大分子发生开环, 解聚反应生成小分子, 然后进一步热解生成焦油和裂解气, 对应于 DTG 曲线有一个强峰, 其最大失重速率是 $5.94\% \cdot \text{min}^{-1}$, 对应的温度为 346.20 °C, 是重要热解失重温区, 此温区总失重率为 41.3%, 主要是污泥中蛋白质等有机物裂解; 第 3 个阶段为焦炭转化阶段 (500~900 °C), 对应于 DTG 后期较为平缓区域, 最大失重速率是 $0.87\% \cdot \text{min}^{-1}$, 对应的温度为 668.20 °C, 此时的反应被认为是芳香类物质裂解和不饱和烃的稠环化结焦反应^[18]。此外, 污泥热解生成的油气和其它热解气可能继续发生二次裂解和再聚合等化学反应^[19]。

从图 1(a,b) 看出, 在不考虑水分蒸发的情况下, 污泥挥发分开始析出的温度是 302.81 °C, 终止温度是 812.89 °C, 相对于醋糟的初始分解温度 (301.00 °C) 和终止温度 (612.68 °C), 污泥终止温度比醋糟的终止温度高了 200.21 °C; 同时, 醋糟的热解残渣为

21.37%(w/w), 污泥的热解残渣为 63.36%(w/w)。结合表 1 可知, 这种结果是由于污泥中高灰分、低挥发分含量造成, 而醋糟主要是由木质纤维素组成, 挥发分含量较高, 热解时容易析出, 因此热解剩余物较少。

从图 1c 中看出, 污泥与醋糟混合共热解时, 其热解行为发生了显著变化, 而且并非按照其纯品性质线性加和的结果, 而是存在着明显的相互作用。从 TG 曲线看出, 与污泥单独热解行为相比, 醋糟的加入使污泥中有机物发生热分解反应的完成温度向低温移动; 从 DTG 曲线看出, 混合样品中最大失重速率所对应的温度与污泥单独热解相比减少了大约 8 °C; 与理论计算相比 (热重分析中实验值与理论值的差值如图 1d 所示), 混合物分解的脱挥发指数比计算低了 3.5×10^{-8} 。这些结果表明: 在污泥热解过程中加入醋糟有利于改善污泥的热解特征, 2 种原料共热解过程存在着一定的协同作用。

研究热解动力学有助于从理论上更加深入地认识混合样品热分解行为^[17]。利用式 (6), 通过对 $\ln(\beta/T_\alpha^2)$ vs $1/T_\alpha$ 拟合即可求出其在特定转化率下的 E_α , 如图 2 所示。当转化率在 0.2~0.8 之间, 得到污泥单独热解时表观活化能为 124.77~145.16 kJ·mol⁻¹, 醋

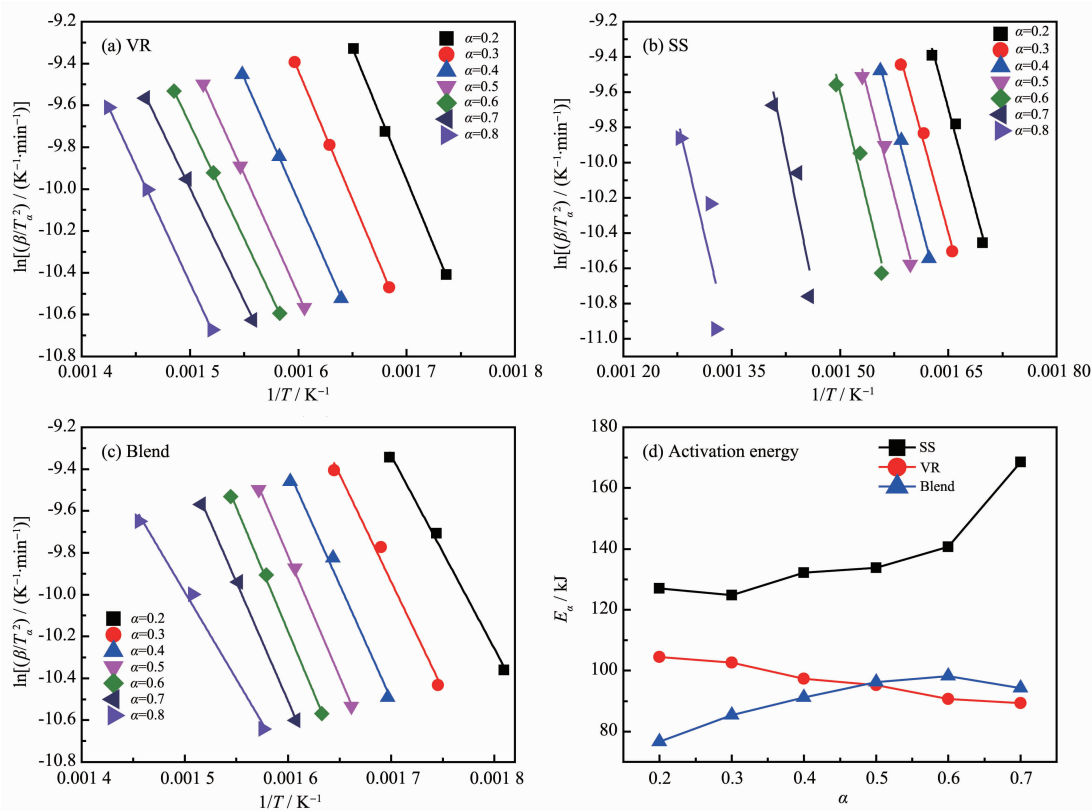


图 2 热解样品的拟合曲线及活化能

Fig.2 Fitted curves and activation energy of pyrolysis samples

糟单独热解表观活化能为 $89.34\sim 104.44\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而混合样品中热解表观活化能为 $69.18\sim 96.22\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 混合物分解所需的活化能比理论值下降了 $35.38\%\sim 29.49\%$ 。因此, 醋糟的加入显著地降低了污泥的表观活化能, 使污泥中有机物更容易发生热分解反应。

2.2 真空固定床反应

2.2.1 热解产物产率分析

污泥、醋糟及其混合物热解产物实验值和计算

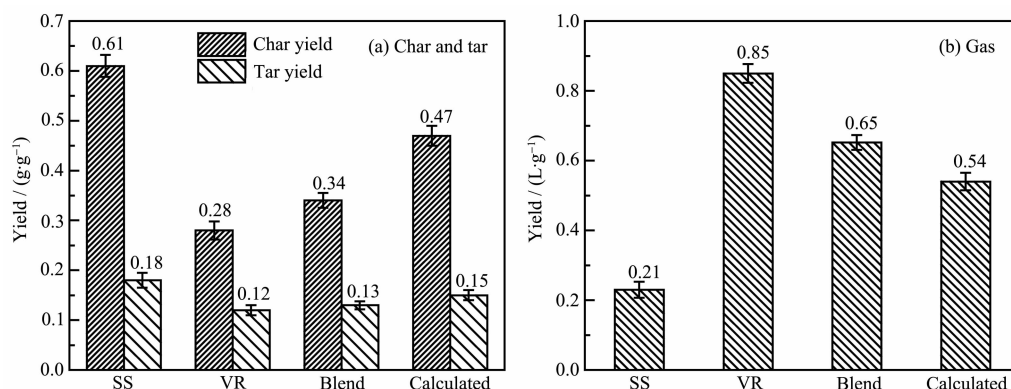


图 3 热解产物产率分析

Fig.3 Yield analysis of pyrolysis products

2.2.2 气体组成分析

图 4 为污泥、醋糟和两者混合热解气体组成。由式(9)计算可得, 混合热解气体中 H_2 、 CO 、 CO_2 物质的量分数与计算值的平均相对偏差分别为 21.71% 、 21.00% 、 76.81% (由于 CH_4 组分含量过低, 故不作考虑)。 H_2 、 CO 、 CO_2 物质的量分数与计算的平均相对偏差具有明显的协同效应; 混合气体中 H_2 、 CO 物质的量分数高于计算值, 而 CO_2 物质的量分数低于计算值。这主要是由于污泥提供了足够的 H_2O 、 CO_2 和催

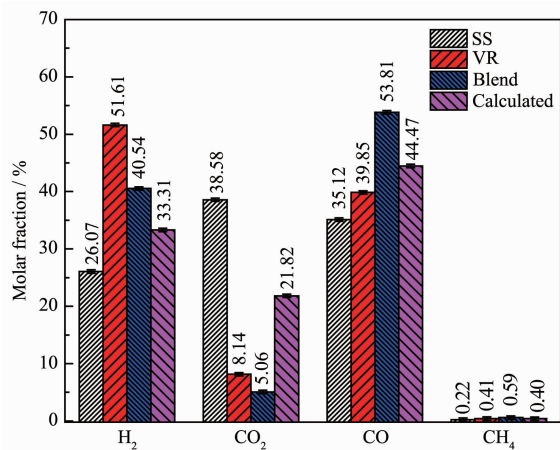


图 4 热解气体组分分析图

Fig.4 Component analysis of pyrolysis gas

值产率如图 3 所示。由式(7)计算可得, 共热解生物炭和焦油的产率低于计算值, 两者平均相对偏差分别为 27.66% 和 13.33% ; 而混合气的体积产率明显高于计算值, 混合气体积收率与计算值的平均相对偏差为 20.34% 。这些结果表明, 污泥与醋糟共热解具有显著的协同效应, 醋糟的加入促进了固体产物气化反应和焦油中可冷凝化合物的二次裂解, 进而导致气体产量的增加和焦油、生物炭产量的下降^[20]。

化剂, 促进了水煤气变换反应、甲烷和碳氢化合物蒸汽重整反应, 如式(10~12); 灰分中的碱金属可以作为污泥和醋糟共热解过程中的催化剂, 加速反应的强烈气化, 进而导致 H_2 和 CO 的显著增加和 CO_2 的减少。



2.2.3 生物炭表面官能团分析

原料和生物炭的红外光谱如图 5 所示。在热解过程中, 原料中键的断裂和重排导致了大量的官能团的形成, 这些官能团主要出现在生物炭内外表面。在 $3\,700\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 的峰为 $-\text{OH}$ 的振动峰^[21], 与原料相比, 生物炭表面的 $-\text{OH}$ 峰强度降低, 表明热解过程中大量的羟基被分解为 H_2O 、醇类、酚类及胺类; 在 $2\,980\sim 2\,920\text{ cm}^{-1}$ 为脂肪族 $-\text{CH}$ 的振动峰^[22], 与原料相比, 生物炭表面的 $-\text{CH}$ 峰消失, 表明有机脂肪烃转化成甲烷、二氧化碳和其他气体或芳香化合物; 原料中 $1\,653\sim 1\,636\text{ cm}^{-1}$ 的峰对应酰胺键拉伸振动峰, 生物炭中特征峰移动至 $1\,620$ (SS 生物炭)、 $1\,619$ (SS-VR 生物炭)、 $1\,616$ (VR 生物炭), 这可能因为酰胺官能团在热解过程中与金属配位^[23]; 在 $\sim 1\,400\text{ cm}^{-1}$ 处

是芳烃中 C=C 键的伸缩振动^[24],生物炭表面 C=C 键相对原料峰减少;在 1 028 cm⁻¹ 处的强峰为醇、酚、酯类和一些矿物质的伸缩振动^[24],与原料单独热解相比,共热解炭表面的 C-O 峰值较低,主要原因是醋糟在热解过程中充当供氢体,为共热解提供 O-C 键;在 900~700 cm⁻¹ 主要是芳香族和杂芳香族化合

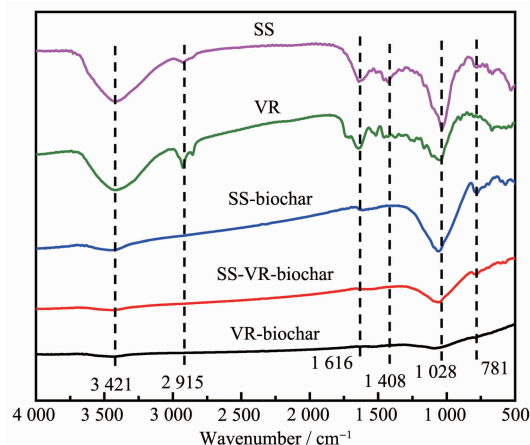


图 5 不同生物炭表面官能团红外分析图

Fig.5 Infrared analysis of functional groups for different char samples

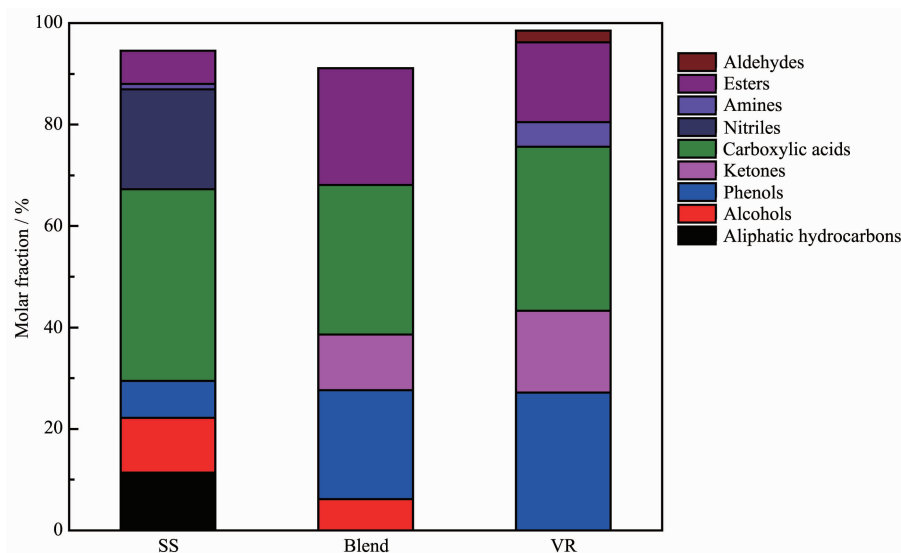


图 6 单独热解及共热解油相组分按族分类的含量

Fig.6 Percentage contents of component types in individual pyrolysis and co-pyrolysis oil

2.3 内部碱金属迁移规律

表 4 列出了共热解原料生物炭在不同热解温度下碱金属的剩余量。从表 4 可知,原料中碱金属 K 元素含量($56.28 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{feed stock}}^{-1}$)更高,与 Na 元素($2.11 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{feed stock}}^{-1}$)相比高了一个数量级。随着热解温度的增加,生物炭中碱金属含量不断下降,高温有利于碱金属的析出,主要因为高温能够提供更多的能量,

该类物质在生物炭中比原料中有所增加。随着醋糟的加入,共混物炭中 C_{ar}-H 也降低,表明共热解促进了芳香烃的裂解。

2.2.4 生物油组成分析

采用 GC-MS 检测焦油有机物并按族分类为脂肪烃(aliphatic hydrocarbons)、醇类(alcohols)、酚类(alcohols)、酮类(ketones)、酸类(carboxylic acids)、醛类(aldehydes)、腈类(nitriles)、酯类(esters)和胺类(amines)(图 6)。很明显,共热解时含量较高的组分种类减少,表明共热解过程可能有利于液体生物油的组成趋向单一化。污泥焦油主要含有脂肪烃、酸类、醇类、腈类,而醋糟热解焦油主要含有酚类、酮类、酸类、酯类,表明 2 种原料焦油在组成上存在巨大差异。醋糟焦油中含量最多的化合物是酚类,含量约为 32% (w/w),主要原因是纤维素和半纤维素成分的降解所致^[26];共热解焦油主要含有酚类、酸类、酯类,表明醋糟的添加使得共热解油中脂肪烃和腈类物质明显减少,并出现了一定含量的酮类物质,共热解减少羧酸类物质的同时也提升了重整反应生成酯类物质的几率。

促使碱金属与碳基键之间作用,加速碳链的断裂^[27]。图 7 为不同热解条件温度下混合生物炭中碱金属的迁移率,总的趋势可以看出,碱金属的迁移率随热解温度的提高而增加。在高于 600 ℃,Na 元素迁移率一直高于 K 元素,主要原因是活性更高的 K 元素在共热解过程中容易与炭发生反应,使得难挥发产物更易于生成,但 K 的总析出量远远大于 Na。在 900

表 4 不同热解温度下共热解炭中碱金属含量

Table 4 Content of alkali metals in co-pyrolysis carbon at different pyrolysis temperatures

	Content of alkali metals / (mg·g _{fixed stock} ⁻¹)				
	400 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
K	44.84	43.8	38.01	20.04	11.71
Na	1.81	1.62	1.39	0.48	0.28

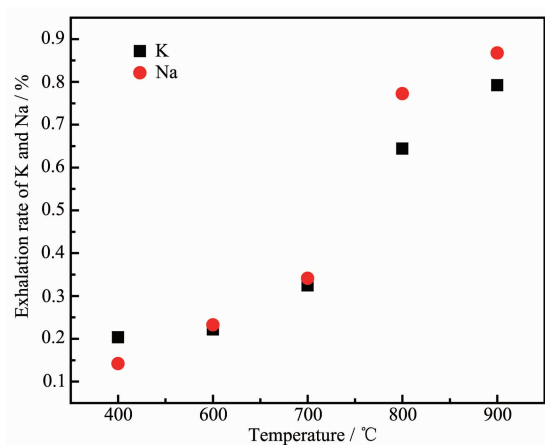


图 7 K 和 Na 的析出率

Fig.7 Exhalation rate of K and Na

℃时,混合生物炭中 K、Na 的析出量分别为 79.19% 和 86.73%,说明大多数碱金属 K、Na 都有很强的析出效益,对共热解过程起到一定的催化作用。

3 结 论

(1) TGA 实验表明,醋糟的加入使污泥中有机物发生热分解反应的完成温度向低温移动;与理论计算相比,混合物的脱挥发指数比计算低了 3.5×10^{-8} ,所需活化能下降了 35.38%~29.49%,醋糟的加入降低了共热解活化能。

(2) 真空固定床反应表明,协同效应使得气体产率增加,焦油、生物炭产率下降。醋糟的加入使得混合气体组成中氢气和一氧化碳显著增加及二氧化碳减少;与原料相比,生物炭表面的 -CH 峰消失,表明有机脂肪烃转化成甲烷、二氧化碳和其他气体或芳香化合物;共混物炭中 C_{ar}-H 也降低,表明共热解促进了芳香烃的裂解;共热解油中脂肪烃和腈类物质明显减少,酚类和酯类物质显著增加,并出现了一定含量的酮类物质。

(3) 随着热解温度的升高,共混生物炭中碱金属析出率升高,共热解中碱金属元素的析出量可达到 79.19%~86.73%,对共热解过程起到一定的催化作用。

参考文献:

- [1] Ruiz-Gómez N, Quispe V, Ábrego J, et al. *Waste Manage.*, **2017**,**59**:211-221
- [2] Chen J C, Liu J Y, He Y, et al. *Bioresour. Technol.*, **2017**, **225**:234-245
- [3] Fonts I, Gea G, Azuara M, et al. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2012**,**16**(5):2781-2805
- [4] Zhu J J, Yang Y, Yang L, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2018**,**43**(11):5463-5472
- [5] ZHANG Cun-Sheng(张存胜), WANG Zhen-Bing(王振斌), MA Hai-Le(马海乐), et al. *Farm Products Processing(农产品加工)*, **2015**(12):54-56
- [6] LIN Shun-Hong(林顺洪), LI Wei(李伟), BO Ji-Song(柏继松), et al. *Chem. Ind. Eng. Prog.(化工进展)*, **2017**,**36**(10): 3904-3910
- [7] Wang X B, Deng S H, Tan H Z, et al. *Energy Convers. Manage.*, **2016**,**118**:399-405
- [8] Huang H J, Yang T, Lai F Y, et al. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2017**,**125**:61-68
- [9] Yang T H, Xing W L, Kai X P, et al. *Applied Mechanics and Materials: Vol.40*. Zhu Z L, Patrick W. Ed., Switzerland; Trans Tech Publications, **2011**:335-338
- [10] Zheng Y, Zhang Y M, Xu J N, et al. *Bioresour. Technol.*, **2017**,**245**:449-455
- [11] Kerkkaiwan S, Fushimi C, Tsutsumi A, et al. *Fuel Process. Technol.*, **2013**,**115**(11):11-18
- [12] Lin Y S, Ma X Q, Yu Z S, et al. *Bioresour. Technol.*, **2014**, **166**(8): 444-450
- [13] Zhao B, Xu X Y, Li H B, et al. *Bioresour. Technol.*, **2018**, **247**:21-29
- [14] Fang S W, Yu Z S, Ma X Q, et al. *Energy*, **2018**,**143**:517-532
- [15] Muthuraman M, Namioka T, Yoshikawa K. *Bioresour. Technol.*, **2010**,**101**(7):2477-2482
- [16] Sorum L, Gronli M G, Hustad J E. *Fuel*, **2001**,**80**(9):1217-1227
- [17] Lu K M, Lee W J, Chen W H, et al. *Appl. Energy*, **2013**,**105**: 57-65
- [18] Chen W H, Kuo P C. *Energy*, **2011**,**36**(11):6451-6460

- [19]Zhang W J, Yuan C Y, Xu J, et al. *Bioresour. Technol.*, **2015**,**183**:255-258
- [20]Yang X, Yuan C Y, Xu J, et al. *Bioresour. Technol.*, **2014**, **173**:1-5
- [21]Xu J L, Bai Z Q, Bai J, et al. *Fuel*, **2017**,**187**:103-110
- [22]Chen J B, Fan X T, Jiang B, et al. *Bioresour. Technol.*, **2015**,**192**:592-602
- [23]Lu H L, Zhang W H, Wang S Z, et al. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2013**,**102**:137-143
- [24]Rehman I, Bonfield W. *J. Mater. Sci.-Mater. Med.*, **1997**,**8** (1):1-4
- [25]Pawlak A, Mucha M. *Thermochim. Acta*, **2003**,**396**(1/2):153-166
- [26]Xin S Z, Yang H P, Chen Y Q, et al. *Fuel*, **2013**,**113**:266-273
- [27]MENG Xiao-Xiao(孟晓晓), SUN Rui(孙锐), YUAN Hao(袁皓), et al. *CIESC Journal*(化工学报), **2017**,**68**(4):1600-1607