

doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2015.08.009

微波热解污泥影响因素及固体残留物成分分析

吴 迪,张 军,左 薇,刘惠玲

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨)

摘 要:为探究不同热解条件下污泥微波热解的特性,考察了微波功率、污泥含水率以及吸波物质添加量对污泥热解过程及固体残留物的影响,利用响应曲面法优化了污泥微波热解的条件并分析了污泥热解固体残留物的成分.结果表明:当微波功率为 1 880 W、污泥含水率为 79.7%、吸波物质添加量为 0.48 g 时,响应曲面法预测最高污泥热解效率为 77.4%,实际测得污泥的热解效率为 77.5%.污泥热解固体残留物中灰分和固定碳比例较大,主要无机成分为 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO 等氧化物,适宜进一步材料化利用.

关键词:微波;热解;污泥;响应曲面法;污泥热解固体残留物

中图分类号: X705 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2015)08-0043-05

Influencing factors of sewage sludge pyrolysis by microwave and sewage sludge pyrolysis residues analysis

WU Di, ZHANG Jun, ZUO Wei, LIU Huiling

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China)

Abstract: In order to investigate the microwave pyrolysis characteristics of sewage sludge under different pyrolysis conditions, effect of microwave power, sewage sludge moisture content and microwave absorbing material content on the sewage sludge pyrolysis process and the pyrolysis residues was investigated. The microwave pyrolysis conditions of sewage sludge were optimized using response surface methodology and the components of pyrolysis residue were analyzed. The predicted highest pyrolysis efficiency of sewage sludge obtained from the response surface methodology was 77.4% when microwave power was 1 880 W, sludge moisture content was 79.7% and microwave absorbing materials content was 0.48 g. For comparison, the actual measurement one was 77.5%. Ash and fixed carbon accounted for a large proportion of the pyrolysis residues and the major inorganic components were SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ and CaO, etc.

Keywords: microwave; pyrolysis; sewage sludge; response surface methodology; sewage sludge pyrolysis residues

在众多的污泥处理处置方法中^[1-3],污泥热解以其产物资源化利用的优势得到广泛关注.污泥热解是在无氧或缺氧条件下对其加热,污泥中的具有热不稳定性的有机物发生裂解,裂解产物经冷凝后得到利用价值较高的燃气、燃油及固体半焦.热解技术最早用于煤和木材等的干馏,后来逐渐用于石油裂解工艺.近 10 几年来,热解法又逐渐应用于固体废弃物的综合利用中,并被认为是最有前途的固体废弃物处理技术,几乎同时实现了污泥处理与能源

回收^[4-5].污泥热解产物的性质及其可资源化利用性是研究重点.Hlavsová 等^[6]研究了 CaO 加入量和复水化处理对污泥热解气态产物的组成、产率的影响;Zhang 等^[7]利用管式炉热解湿污泥获得富氢燃气;Cao 等^[8-9]通过加入镍基催化剂对污泥热解的挥发物和含氮化合物进行催化重整得到清洁的氢气和合成气;Menéndez 等^[10]利用微波热解污泥,与传统方法相比所得的热解油中只有少量的 PAHs,污泥热解固体残留物具有吸波特性^[11],且对重金属有很好的固定效果^[12].

本文以优化微波热解污泥的条件及分析污泥热解固体残留物的成分为目标,应用响应曲面法以微波功率、污泥含水率以及吸波物质添加量为影响因素,以污泥热解效率为响应值优化了污泥微波热解

收稿日期: 2014-10-11.

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)重点项目(2009AA064704).

作者简介: 吴 迪(1983—),女,博士研究生;

刘惠玲(1964—),女,教授,博士生导师.

通信作者: 吴 迪,wxwd0628@163.com.

的条件,为污泥热解固体残留物的资源化利用提供技术依据。

1 实 验

1.1 实验材料

实验所用污水污泥取自哈尔滨市文昌污水处理厂的污泥脱水间.污泥的基本性质如表 1 所示。

表 1 污水污泥性质									%
基本分析				w(有机元素)					
M	V ^{d b}	A ^{d b}	FC ^{d b}	C ^{d b}	H ^{d b}	N ^{d b}	O ^{d b}	S ^{d b}	
78.4	61.5	32.2	6.3	33.7	7.8	5.5	13.7	0.8	

注:M—水分;V—挥发性物质;A—灰分;FC—固定碳;^{d, b}—干燥基.

1.2 实验方法

微波热解污泥采用的装置如图 1 所示,主要由多模式微波炉、石英反应器、红外测温仪、气体流量计及冷凝器等组成.采用 NJL2-1 型多模式微波炉,功率为 0~2 000 W 连续可调.反应器以石英为原材料制备,实验过程中将一定量的污泥放入石英反应器进行微波热解.为了保证污泥热解过程中的惰性环境,采用气体流量计控制气体流速,热解开始前以 150 mL/min 的氮气吹扫石英反应器中的样品 10 min,关闭氮气.在热解反应结束后,继续以 150 mL/min 通入氮气 10 min 以排出热解系统中的气体.污泥热解后的高温气体及挥发性油类产物通过出气管排出,进入冷凝装置,油类通过焦油捕集器捕获;气体通过集气瓶收集.热解反应完成后,反应器中残留的物质即为污泥热解固体残留物.由于污泥热解固体残留物具有吸波性能^[12],考虑到后续研究中固体产物的资源化利用,采用污泥热解固体残留物作为吸波物质。

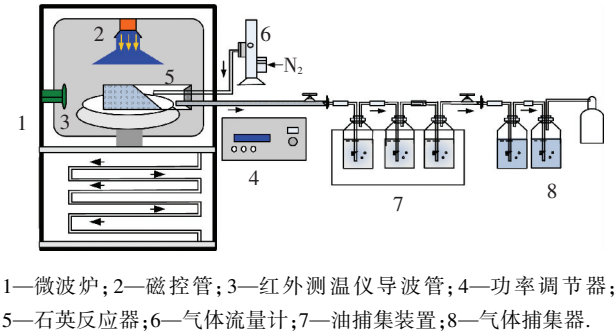


图 1 微波高温热解污泥反应装置

1.3 固体残留物分析

污泥热解固体产物的工业分析是对其中的水分、灰分、挥发分和固定碳等指标的测定.通常水分、灰分、挥发分直接测出,固定碳用差减法计算.污泥及热解固体残留物的工业分析方法参考文献^[13],元素分析采用德国产型号为 Vario EL cube 的元素分析仪。

将微波热解后的固体物质研磨过 200 目筛,使

用荷兰 PANalytical 的 Axios PW4400 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)进行元素的定量分析。

2 结果与讨论

2.1 热解条件对污泥热解过程及固体残留物的影响

在污泥热解过程中,有机质的转化率是衡量污泥热解效率的重要标志.有机质转化率高,表明该条件下的污泥热解程度高,有机物转化率计算如下:

有机质转化率=(污泥热解前干质量-污泥热解后固体剩余物质量)/干污泥有机质质量。

将取自污水厂含水率为 78.4%的污水污泥 20 g 放入石英反应器中,分别考察不同微波功率下污泥的热解终温和污泥热解效率,结果如图 2 所示。

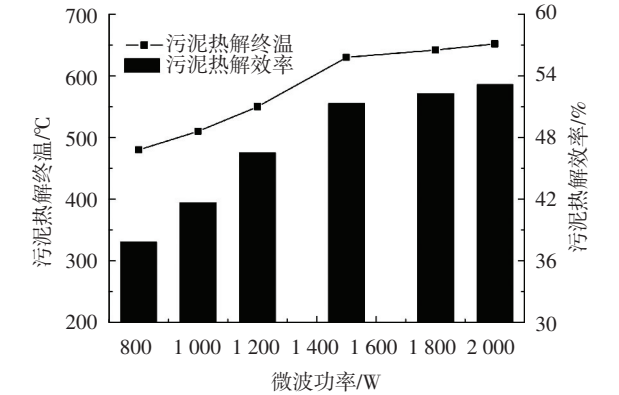


图 2 微波功率对微波热解污水污泥终温及热解效率的影响

微波功率由 800 W 增加到 1 500 W 的过程中,热解终温由 480 ℃ 升高到 630 ℃,微波功率的增加在一定程度上提高了热解终温.污水污泥有机质转化率也由 37.8% 提高到 51.3%,说明污泥热解效率也得到提高.当微波功率继续增加时,热解终温升幅不大,有机质转化率也仅由 51.3% 提高到 53.1%.微波功率的变化影响污泥热解的终温,热解终温通常决定热解效率和产物组成.热解终温越高,污泥热解反应进行得相对越彻底,有机质转化率也高.污泥热解终温和热解效率随微波功率变化趋势一致。

微波功率对污泥热解固体残留物产率及其中有机物质量分数的影响见图 3,微波功率由 800 W 增加到 2 000 W 的过程中,固体残留物的产率由 76.7% 降到 67.3%.功率越大,热解终温越高,热解反应进行得越充分,污泥中有机物的转化率也越高.有机物大部分以气态或油类物质挥发,因此,固体产物产率也相应降低.污泥热解固体残留物中有机质的质量分数也随微波功率的增加由 49.8% 降到 42.8%,与污泥热解终温和热解效率随微波功率变化趋势相反。

20 g 不同含水率的污水污泥在功率为 1 500 W 的微波场内的热解终温和有机质转化率随含水率的变化如图 4 所示。

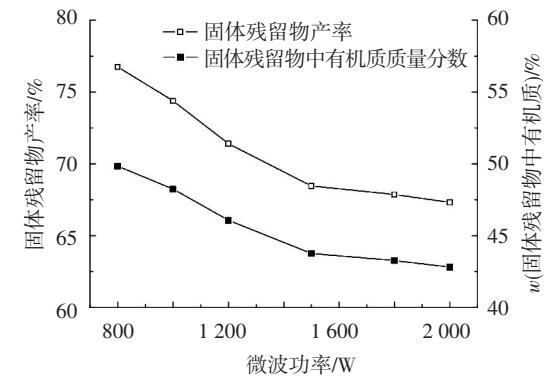


图 3 微波功率对污泥热解固体残留物产率及其中有机物质质量分数的影响

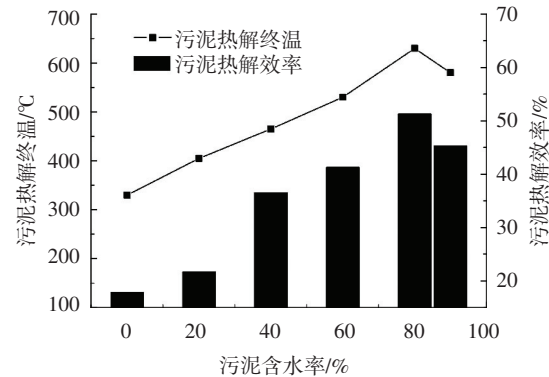


图 4 污泥含水率对微波热解污水污泥终温及热解效率的影响

干污泥的热解终温仅达 336 ℃,说明污泥不是强的吸波物质,干污泥在微波作用下很难发生热解反应.而当污泥的含水率提高到 20%时,热解终温可达 410 ℃,且随着污水污泥含水率的提高而提高.当污泥含水率达 80%时,热解终温可达 634 ℃.实验结果表明,污泥中的水分能够影响污泥的吸波能力.含水率继续增大,污泥中有机质质量分数少,热解过程中水分过多蒸发也会带走大量热量,因此,热解终温并没有随含水率增高继续升高.由干污泥时的 17.8% 增加到含水率为 80%时的 51.3%.表明随着污泥含水率的提高,热解反应进行得相对越充分,但当含水率超过 80%时,污泥热解效率不再提高.

污泥含水率对污泥热解固体残留物产率及其中有机物质质量分数的影响如图 5 所示.当含水率由 0 增加到 80%时,污泥热解固体残留物的产率明显下降,从干污泥时的 89.0%降到含水率为 80%时的 68.5%,主要原因是含水率高,热解终温高,热解充分,污泥热解固体残留物中有机物质质量分数也相应降低,但当含水率为 90%时,污泥热解固体残留物质量分数增加,与污泥热解固体残留物产率变化趋势一致.

吸波物质添加量对污泥热解终温及热解效率的影响如图 6 所示,添加吸波物质能够提高微波热解所达到的终温.当吸波物质的添加量为 0.2 g 时,热解终温比未添加吸波物质时提高约 20 ℃,当吸波物

质添加量由 0.2 g 增加到 0.4 g 的过程中,污泥热解终温升高最快,由 650 ℃ 提高到 910 ℃.随着吸波物质添加量的进一步增加,热解终温反而呈降低的趋势.说明污泥的质量和吸波物质添加量之间存在一个最佳的作用关系,20 g 含水率为 78.4%的污泥与 0.4 g 污泥热解固体残留物的组合升温条件最好.有机质转化率也是当吸波物质添加量为 0.4 g 时最高,为 74.1%.

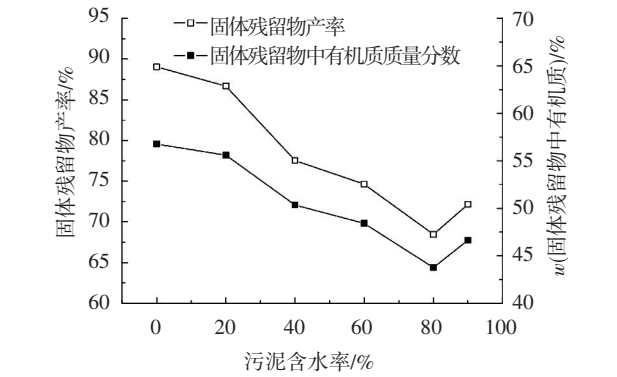


图 5 污泥含水率对污泥热解固体残留物产率及其中有机物质质量分数的影响

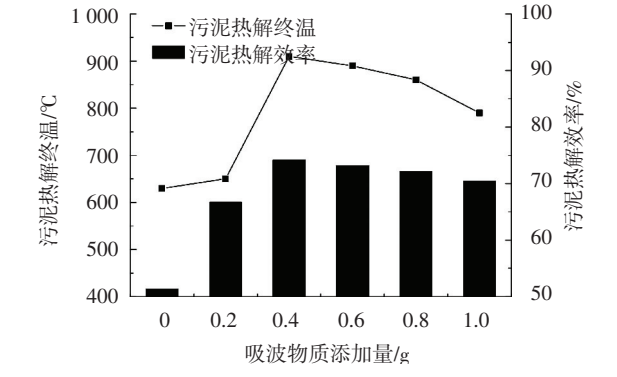


图 6 吸波物质添加量对污泥热解终温和热解效率的影响

吸波物质添加量对固体残留物产率及其中有机物质质量分数的影响如图 7 所示.添加吸波物质对固体残留物产率的影响较大,固体残留物的产率随着吸波物质添加量的增加先减少后增大,固体残留物中有机质的质量分数变化趋势也类似.当吸波物质的添加量为 0.4 g 时,热解反应发生得最彻底,所得的固体残留物中有机质的质量分数也最少,固体残留物产率为 54.4%,而其中有机质质量分数为 29.2%.

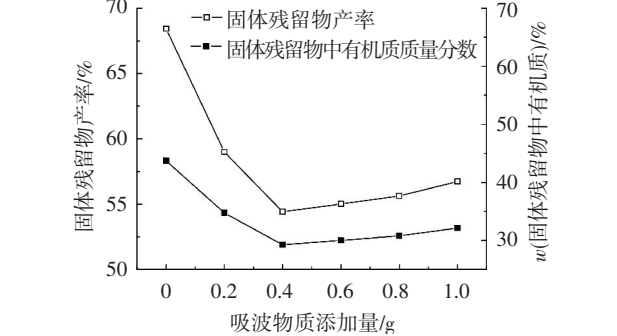


图 7 吸波物质添加量对污泥热解固体残留物产率及其中有机物质质量分数的影响

2.2 响应曲面法优化微波热解污水污泥工艺

在保证污泥热解效率最高的前提下,固体残留物中有机物的质量分数越少越有利于后续材料化利用.在微波热解污水污泥的过程中,污泥含水率与吸波物质的添加量决定了污泥所能达到的温度以及升温速率,微波功率则决定在一定时间内样品可吸收的最大微波能.这些因素共同决定了污泥热解的效率.

根据 Box-Behnken 的中心组合试验设计原理,运用 Design-Expert(version8.0) 软件程序,以污水污泥含水率、吸波物质添加量和微波辐射功率为考察因素,污泥有机质转化率为响应值,采用 3 因素 3 水平的响应曲面法,对试验数据进行回归分析,预测污泥热解效率最高的热解条件,试验因素水平及编码见表 2.

表 2 Box-Behnken 试验因素水平及编码

因素	水平		
	-1	0	1
A 污水污泥含水率/%	70	80	90
B 吸波物质添加量/g	0.2	0.4	0.6
C 微波辐射功率/W	1 000	1 500	2 000

对污水污泥含水率 A 、吸波物质添加量 B 和微波辐射功率 C 做如下变换: $A = (P_1 - 80)/10$, $B = (M - 0.4)/0.2$, $C = (P_2 - 1\,500)/500$ (P_1 、 M 、 P_2 分别为污水污泥含水率、吸波物质添加量及微波功率).以 A 、 B 、 C 为自变量,以污泥有机质转化率为响应值 (Y),结果见表 3.

表 3 Box-Behnken 试验设计及结果

试验号	影响因素			响应值
	污水污泥 含水率/%	吸波物质 添加量/g	微波辐射 功率/W	污泥有机质 转化率/%
	A	B	C	Y
1	0.000	1.000	1.000	76.16
2	0.000	-1.000	-1.000	60.14
3	0.000	0.000	0.000	74.98
4	-1.000	0.000	1.000	68.16
5	1.000	0.000	-1.000	55.68
6	0.000	0.000	0.000	74.86
7	0.000	0.000	0.000	74.92
8	1.000	1.000	0.000	64.48
9	0.000	-1.000	1.000	71.63
10	0.000	0.000	0.000	74.56
11	-1.000	1.000	0.000	65.62
12	-1.000	0.000	-1.000	56.78
13	1.000	0.000	1.000	67.12
14	0.000	1.000	-1.000	64.67
15	-1.000	-1.000	0.000	61.23
16	0.000	0.000	0.000	74.64
17	1.000	-1.000	0.000	59.95

利用 Design-Expert(version8.0) 数据处理系统对试验结果进行二次多项式逐步回归拟合,得数学模型:

$$Y = -568.767\,50 + 14.481\,10A + 67.407\,50B + 0.056\,372C + 0.017\,500AB + 3.000\,00E - 0064C - 3.552\,71E - 017BC - 0.090\,935A^2 - 71.962\,50B^2 - 1.505\,40E - 005C^2.$$

模型的可靠性可由方差分析及相关系数考察.由表 4 可知,模型的 $F=4\,100.14$, $P<0.000\,1$,说明试验选用的二次多项模型具有高度的显著性.

由表 4 数据还可以明显看出, AB 、 AC 、 BC 不显著, A 、 B 、 C 、 A^2 、 B^2 、 C^2 有极显著影响, F 失拟为 0.15, 失拟项 $P=0.921\,5>0.05$,表明失拟不显著,该模型能够较好地描述各因素与响应值之间的真实关系,可以利用该回归方程确定最佳热解工艺条件.该回归模型的调整确定系数为 $R^2_{Adj}=0.999\,6$,即该模型能解释 99.96% 响应值的变化,模型拟合程度良好,试验误差小,说明应用响应曲面法优化确定最佳热解工艺条件是可行的.

为获得污泥热解效率最高的污泥热解工艺,经 Design-Expert 响应优化器对污泥有机质转化率进行优化,确定最优微波热解污泥工艺条件为:污泥含水率 79.70%,吸波物质添加量 0.48 g,微波辐射功率 1 880 W.此条件下,预测污水污泥的热解效率为 77.4%,实际测的污水污泥的热解效率为 77.5%.实际结果与理论预测值相对误差小于 5%.

表 4 回归方程方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	784.05	9	87.12	4 100.14	< 0.000 1
A	2.60	1	2.60	122.33	< 0.000 1
B	40.41	1	40.41	1 901.91	< 0.000 1
C	262.20	1	262.20	12 340.72	< 0.000 1
AB	4.900E-003	1	4.900E-003	0.23	0.645 7
AC	9.000E-004	1	9.000E-004	0.042	0.842 8
BC	0.000	1	0.000	0.000	1.000 0
A^2	348.18	1	348.18	16 386.94	< 0.000 1
B^2	34.89	1	34.89	1 641.98	< 0.000 1
C^2	59.64	1	59.64	2 806.85	< 0.000 1
残差	0.15	7	0.021		
失拟项	0.015	3	5.150E-003	0.15	0.921 5
纯误差	0.13	4	0.033		
总差	784.19	16			
$R^2=0.999\,8$			$R^2_{Adj}=0.999\,6$		

2.3 微波热解污水污泥固体残留物成分分析

为分析污泥热解过程中的成分变化,分别对干燥污泥基与污泥热解固体产物进行了工业分析与元素分析,结果见表 5.可以看出,污泥热解后挥发性物质质量分数占 26.5%, C 、 H 元素质量分数下降,说明有机质中大量的挥发性物质析出,导致污泥经热解后灰分和固定碳质量分数均有提高.

表 5 污泥热解固体残留物的工业分析及元素分析 %

种类	工业分析			元素分析				
	A^{db}	V^{db}	FC^{db}	C^{db}	H^{db}	N^{db}	O^{db}	S^{db}
干污泥	32.2	61.5	6.3	33.7	7.8	5.5	13.7	0.8
污泥热解固体残留物	57	26.5	16.5	19.8	3.2	1.2	1.3	0.8

注: M —水分; V —挥发性物质; A —灰分; FC —固定碳; db —干燥基.
经热解后的固体产物中含有 16.5% 的固定碳,

利用污泥热解固体残留物制备微晶玻璃时,如果不去除固体残留物中的固定碳会影响微晶玻璃的性质.因此,冷却后的固体产物继续在 1 500 W 的功率以及有氧条件下辐射 5 min,完成固体残留物的氧化燃烧过程,去除固定碳及少部分有机物.微波热解固体残留物和有氧条件下经微波辐射后的污泥热解固体残留物的状态如图 8 所示.

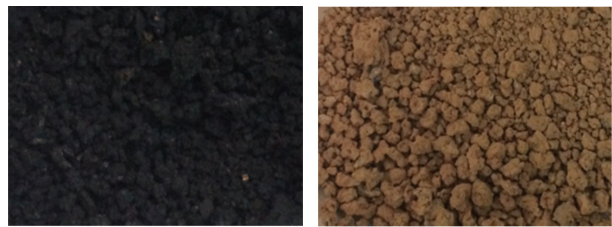


图 8 污泥热解固体产物及有氧条件下微波辐射后所得的固体形态

利用 XRF 分析经微波辐射后的污泥热解固体残留物的组成,结果见表 6.可以看出,污泥热解固体残留物中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 以及 CaO 等氧化物的质量分数较高,同时还含有 MgO 、 K_2O 、 TiO_2 等其他组分.污泥中的金属元素均以氧化物的形式存在于污泥热解固体残留物中.经微波氧化后的污泥热解固体残留物适合材料化利用.

表 6 污泥热解固体残留物的化学成分分析						
成分	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	P_2O_5	Fe_2O_3
w/%	47.6	18.3	7.9	2.5	7.2	8.3
成分	K_2O	Na_2O	TiO_2	ZnO	MnO	其他
w/%	2.7	1.3	0.8	0.2	0.2	3.0

3 结 论

1)在污泥微波热解过程中,微波功率、污泥含水率以及吸波物质添加量均对污泥热解过程影响较大.当微波功率、污泥含水率以及吸波物质添加量发生变化时,污泥热解终温及热解效率随之变化的趋势一致,而固体残留物中有机物质量分数与污泥热解终温及热解效率变化趋势相反.

2)应用响应曲面法经 Design-Expert 响应优化器对污泥热解有机质转化率进行优化,确定最优污泥微波热解条件为:微波功率 1 880 W,污泥含水率 79.70%,吸波物质添加量 0.48 g.在此条件下,污水污泥的热解效率为 77.5%.

3)微波热解污泥使污泥失去了脂肪族类化合物和苯类物质的官能团,热解所得的固体残留物中,灰分和固定碳比例较大,主要无机成分是 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 以及 CaO 等氧化物,固体残留物经微波氧化后适合进一步的资源化利用.

参考文献

[1] AHLBERG G, GUSTAFSSO O, WEDEL P. Leaching of metals from sewage sludge during one year and their relationship to particle size[J]. Environ Pollut, 2006, 144 (2): 545-553.

[2] GIBBS P, CHAMBERS B, CHAUDRI A, et al. Initial results from a long-term, multi-site field study of the effects on soil fertility and microbial activity of sludge cakes containing heavy metals[J]. Soil Use Manage, 2006, 22 (1): 11-21.

[3] ABANADES S, FLAMANT G, GAGNEPAIN B, et al. Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration [J]. Waste Manage Res, 2002, 20(1): 55-68.

[4] 李海英, 张书廷, 赵新华. 城市污水污泥热解实验及产物特性[J]. 天津大学学报, 2006, 39: 739-744.

[5] ZHANG Qiang, LIU Huan, LIU Peng, et al. Pyrolysis characteristics and kinetic analysis of different dewatered sludge[J]. Bioresource Technol, 2014, 170: 325-330.

[6] HLAVSOVÁ A, CORSARO A, RACLAVSKÁ H, et al. The effects of varying CaO content and rehydration treatment on the composition, yield, and evolution of gaseous products from the pyrolysis of sewage sludge[J]. J Anal Appl Pyrol, 2014, 108: 160-169.

[7] ZHANG Beiping, XIONG Sijiang, XIAO Bo, et al. Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular furnace[J]. Int J Hydrogen Energ, 2011, 36(1): 355-363.

[8] CAO Jingpei, SHI Peng, ZHAO Xiaoyan, et al. Catalytic reforming of volatiles and nitrogen compounds from sewage sludge pyrolysis to clean hydrogen and synthetic gas over a nickel catalyst[J]. Fuel Process Technol, 2014, 123: 34-40.

[9] CAO Jingpei, HUANG Xin, ZHAO Xiaoyan, et al. Low-temperature catalytic gasification of sewage sludge-derived volatiles to produce clean H_2 -rich syngas over a nickel loaded on lignite char[J]. Int J Hydrogen Energ, 2014, 39(17): 9193-9199.

[10] MENÉNDEZ J, INGUANZO M, BEMAD P, et al. Gas chromatographic-mass spectrometric study of the oil fractions produced by microwave-assisted pyrolysis of different sewage sludges[J]. J Chromatogr A, 2003, 1012 (2): 193-206.

[11] MENÉNDEZ J, INGUANZO M, PIS J. Microwave-induced pyrolysis of sewage sludge [J]. Water Res, 2002, 36 (13): 3261-3264.

[12] MENÉNDEZ J, DOMINGUEZ A, INGUANZO M, et al. Microwave-induced drying, pyrolysis and gasification (MWDPG) of sewage sludge vitrification of the solid residue[J]. J Anal Appl Pyrol, 2005, 74(1): 406-412.

[13] 北京煤化学研究所.GB/T212-2001 煤的工业分析方法 [S].北京:中国标准出版社,2001. (编辑 刘 彤)