

掺混污泥对水煤浆性能的影响

王 健 ,何其慧 ,许仁富 ,胡柏星

(南京大学 化学化工学院 ,江苏 南京 210093)

摘要: 将两种高含水率的脱水污泥与兖州煤掺混 ,采用湿法球磨工艺制备污泥水煤浆。考察污泥的添加对磨矿效率的影响 ,研究不同比例污泥掺混水煤浆后 ,浆体的成浆性、燃烧热值及灰熔融性变化 ,并通过粒径分布、表面形貌、灰成分等分析了原因。结果表明:水煤浆掺混污泥湿法球磨时 ,能提高磨矿效率;污泥水煤浆呈现更强的假塑特性 ,污泥的添加可以提高水煤浆的稳定性;污泥水煤浆的燃烧热能满足燃烧需求。当两种污泥的添加比例为 10% 时 ,水煤浆的成浆浓度达到 60% 以上 ,且各性能均满足工业要求。

关键词: 脱水污泥;水煤浆;磨矿效率;成浆性;燃烧特性

中图分类号:TD849;TQ536

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2013)03-0083-06

Effect of sewage sludge addition on coal water slurry properties

WANG Jian ,HE Qihui ,XU Renfu ,HU Baixing

(School of Chemistry and Chemical Engineering ,Nanjing University ,Nanjing 210093 ,China)

Abstract: Blend two kinds of high-moisture dewatered sludge with Yanzhou coal to prepare coal-sludge slurry by wet milling process. Investigate the influence of sludge addition on wet milling grinding efficiency. By changing additive amount of sludge ,analyse the slurryability ,combustion enthalpy and ash fusion temperatures of prepared coal water slurry. Analyse the reasons from the aspects of particle size distribution ,surface morphology and ash composition etcetera. The results show that ,the addition of dewatered sludge can improve the grinding efficiency and stability of coal-sludge slurry in the wet milling process. The coal-sludge slurry present better pseudoplastic characteristic. The combustion enthalpy of sludge coal-water slurry value is slightly lower than that of coal-water slurry ,but still meet the requirement of combustion. The suitable sludge blending ratio is 10 percent ,when the slurry concentration of coal-sludge slurry can reach up to 60 percent ,and all properties can meet industrial requirements.

Key words: dewatered sludge; coal water slurry; grinding efficiency; slurry properties; combustion characteristic

随着工业化和城市化的迅速发展 ,由污水处理厂排放的污泥量日益增多^[1]。据《中国污泥处理处置市场分析报告(2011版)》数据显示 ,截止2010年

底 ,全国城镇污水年处理量达到 343 亿 m³ ,脱水污泥年产生量接近 2200 万 t ,其中有 80% 未得到妥善处理。据预测 ,到 2015 年末 ,中国脱水污泥年产量

收稿日期:2013-05-06 责任编辑:宫在芹

作者简介:王 健(1989—)男 ,安徽安庆人 ,在读硕士研究生 ,主要从事洁净能源方面的工作。通讯作者:胡柏星 ,教授 ,从事煤炭、石油等洁净能源方面的研究。E-mail:hubx@nju.edu.cn。

引用格式:王 健 ,何其慧 ,许仁富 ,等.掺混污泥对水煤浆性能的影响[J].洁净煤技术 ,2013 ,19(3):83-88.

将超过 2600 万 t^[2]。污泥富集了污水中的污染物, 含有大量的氮、磷等营养物质及有机物、病毒微生物、寄生虫卵、重金属等有毒有害物质, 若不经有效处理, 将对环境产生严重危害^[3]。但污泥处理设施建设严重滞后。常用的污泥处理方法有填埋、积肥和焚烧等, 也有制肥、制作建筑材料、制混凝土轻质粒料及加入煤中掺混, 利用成熟的气流床气化技术实现污泥与煤的共气化等示范项目^[4-8]。改善污泥的流动性, 将其掺入水煤浆中, 利用目前成熟的水煤浆制备、燃烧和化工工艺, 制备和使用污泥水煤浆现已具备可行性^[9]。

水煤浆技术是 20 世纪 70 年代末发展起来的新型煤基液态燃料, 它在制备、燃烧、储存、运输及污染控制等方面有明显优势^[10-11]。作为一种特殊的水煤浆, 污泥水煤浆需具备良好的流动性和稳定性, 以适应水煤浆的生产、运输、贮存、燃烧和化工等。同时, 污泥水煤浆的固含量要尽可能高, 以保

证一定的燃烧热值, 满足工业应用的需求^[12-13]。

本文研究了两种具有代表性的脱水污泥与兖州煤掺混的成浆性, 考察了污泥的添加对湿法球磨工艺磨矿效率的影响, 探讨了添加不同比例污泥后水煤浆的成浆浓度、流变性及稳定性的变化, 测试了脱水污泥添加水煤浆后热值及灰熔融性的变化。

1 实验部分

1.1 煤和污泥样品

实验用煤为兖州煤, 脱水污泥采用 2 种具有代表性的污泥——生活污水污泥和石化企业污泥, 分别取自南京江心洲污水处理厂和扬子石化污水处理厂。表 1 为煤和污泥的工业分析和元素分析(干基)。由表 1 可以看出, 实验采用的脱水污泥的含水率仍很高, 高达 80% 以上, 污泥的灰分很高, 而固定碳很低, 两种污泥均具有一定的热值, 因此可以与煤掺混制浆以利用其热量。

表 1 煤和污泥的工业分析及元素分析

样品	工业分析/%				元素分析/%					$Q_d /$ (MJ · kg ⁻¹)
	M_{ad}	A_{ad}	V_d	FC_d	$\omega(C_d)$	$\omega(H_d)$	$\omega(N_d)$	$\omega(S_d)$	$\omega(O_d)$	
兖州煤	3.05	14.05	27.35	58.60	68.85	3.97	2.35	0.66	10.12	29.05
江心洲污泥	84.74	58.46	35.53	6.01	17.85	4.04	2.26	0.85	16.54	8.70
扬子污泥	81.20	43.46	45.84	10.70	32.08	3.82	2.54	1.91	20.02	12.89

1.2 水煤浆样品的制备

实验采用萘磺酸盐甲醛缩合物类(NSF, 实验室自制)分散剂, 其用量为煤干基质量的 0.8%; 以羧甲基纤维素的钠盐(CMC)为稳定剂, 重均分子量为 7.6×10^4 。

从污水处理厂取回的新鲜污泥气味大, 流动性差, 需进行改性预处理。方法为加入浓度为 2 mol/L 的 NaOH 溶液, 加入量为污泥质量的 10%, 搅拌均匀, 放置 5 ~ 6 h 后待用。这样处理的目的是: 第一, 加入污泥中的高分子絮凝剂虽然增强了絮凝效果, 但会使污泥的流动性变差, 加入碱后能促使高分子絮凝剂降解, 降低污泥黏度, 改善污泥流动性; 第二, 碱的加入破坏了污泥中的微生物, 使细胞内物质释放, 一部分固定水变为介质水, 提高了污泥的流动性^[14]。

实验采用湿法球磨制浆, 将经过计算的初步破碎后的煤、水、分散剂和污泥装入小型球磨机, 转速设为 65 r/min, 在不同磨矿时间取样测试性能。

1.3 水煤浆的性能测试

浆体的粒径分布, 采用 Master Sizer 2000 激光粒度仪直接测定浆体样品;

污泥以及污泥水煤浆的颗粒表面形貌采用 Shimadzu Superscan SSX - 550 扫描电子显微镜进行测定;

浆体的表观黏度用 brookfield pro - II + 型旋转黏度计测定, 选用 LV3 转子, 设定黏度计程序, 以剪切速率 100 s^{-1} 时的黏度作为浆体的表观黏度数值;

浆体的浓度测定按照 GB 18856.2—2008《水煤浆试验方法 第 2 部分: 浓度测定》进行;

动态稳定性和静态稳定性按照 GBT 18856.5—2008《水煤浆试验方法 第 5 部分: 稳定性测定》进行;

利用电泳法测定浆体的 Zeta 电位;

原料及污泥水煤浆的干基燃烧热值测定是在 105 °C 条件下干燥恒重后, 碾磨均匀, 使用全自动快速量热仪, 按 GB/T 213—2008《煤的发热量测定方

法》测定。

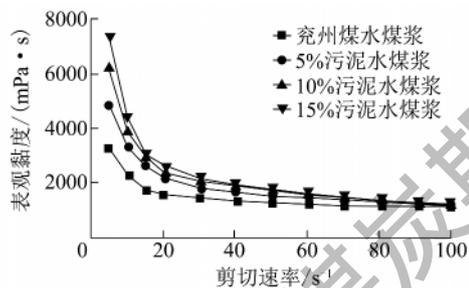
原料的灰成分分析是将样品在 800 °C 灰化后, 用 ARL-9800 型 X 射线荧光光谱仪测定污泥和煤的灰分。

依据 GB/T 219—2008 《煤灰熔融性的测定方法》测定原料及污泥水煤浆的灰熔融性。

2 结果与讨论

2.1 污泥的添加对水煤浆磨矿效率的影响

产品的细度通常用 0.08255 mm 标准筛筛分表征, 以筛下量占产品总量的质量百分数表示。污泥添加比例为 0.5%, 10%, 15% (占浆体总质量) 的浆体球磨过程中, 在球磨时间为 1, 2, 3 h 时分别取出 200 g 浆体, 测试浓度、流变性及磨矿细度。表 2 为磨矿细度分析。



a) 江心洲污泥

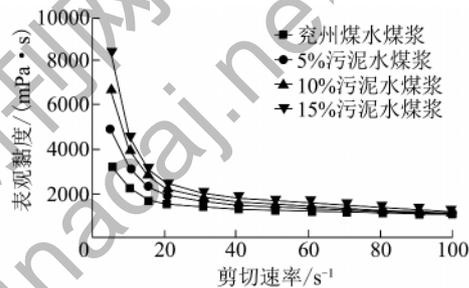
表 2 污泥的添加对湿法球磨磨矿效果的影响

球磨 时间/ h	磨矿细度/%						
	兖州煤 水煤浆	江心洲污泥			扬子污泥		
		5%	10%	15%	5%	10%	15%
1	50.03	56.12	58.65	64.77	58.12	61.65	65.77
2	74.09	78.66	90.34	93.66	82.66	88.34	94.66
3	85.61	92.13	96.24	98.97	93.53	96.85	99.07
4	98.07	99.21	99.78	99.99	99.41	99.88	99.99

由表 2 可知, 在球磨初期添加污泥后磨矿效率均有明显提高, 细度随着污泥添加量的增大而增加。实验所用的浆体均球磨 3 h 制得。

2.2 流变特性和稳定特性

实验制得表观黏度 1200 mPa·s 左右的水煤浆, 测定其流变性和浓度。图 1 为水煤浆的流变曲线。



b) 扬子石化污泥

图 1 兖州煤水煤浆和 2 种污泥水煤浆的流变曲线

由图 1 可以看出, 随着剪切速率增大, 兖州煤水煤浆和两种污泥水煤浆表观黏度减小, 剪切变稀, 有明显的假塑性, 且随着污泥添加量增大, 浆体假塑性增强。

表 3 为表观黏度为 1200 mPa·s 的浆体浓度。掺入污泥后, 浆体流动性变差, 若使浆体保持良好的流动性, 浆体浓度需降低。

表 3 污泥水煤浆的成浆浓度 %

兖州煤 水煤浆	江心洲污泥			扬子污泥		
	5%	10%	15%	5%	10%	15%
69.24	64.72	61.85	58.64	65.02	62.55	59.05

由表 3 可以看出, 不添加污泥时, 水煤浆成浆浓度可达 69.24%; 当 2 种污泥的添加比例达到 15% 时, 对应的 2 种污泥水煤浆浓度分别为 58.64% 和 59.05%。这是由于高有机物含量的污泥流动性很差, 随着污泥添加比例增大会恶化浆体流动性。为了保证浆体良好的流动性, 需要减小污泥水煤浆的成浆浓度。15% 污泥水煤浆虽然有好的流变特性,

但是较低的浓度满足不了实际使用要求。对于两种污泥, 添加比例 10% 是适宜的选择。

2.3 稳定性研究

表 4 为添加污泥量对水煤浆的稳定性影响。由表 4 可知, 添加污泥后, 水煤浆的稳定性显著提升。

表 4 添加污泥量对水煤浆的稳定性影响

浆体	动态稳定性 (24 h) 沉降 速率/h ⁻¹	静态稳定性 (7 d) 沉降 速率/d ⁻¹	析水 率	底部 硬 沉淀
兖州煤水煤浆	3.21	2.13	少量	少量
5% 江心洲污泥水煤浆	2.58	0.55	少量	无
10% 江心洲污泥水煤浆	1.68	0.28	少量	无
15% 江心洲污泥水煤浆	1.51	0.17	少量	无
5% 扬子污泥水煤浆	2.35	0.34	少量	无
10% 扬子污泥水煤浆	1.82	0.20	少量	无
15% 扬子污泥水煤浆	1.45	0.15	少量	无
10 ⁻⁴ CMC 水煤浆	2.21	0.49	少量	无
2 × 10 ⁻⁴ CMC 水煤浆	1.08	0.21	少量	无
3 × 10 ⁻⁴ CMC 水煤浆	0.87	0.15	少量	无

由表 4 可知,水煤浆静置 7 d 后,通过观察和棒测法测试稳定性,其上层有少量析水,出现少量硬沉淀。污泥水煤浆则没有硬沉淀。添加污泥后,浆体的沉降速率有所下降,动态稳定性及静态稳定性均增强,并且随着污泥添加比例的增加,稳定效果加强。10% 污泥水煤浆的稳定效果优于添加了 10^{-4} CMC 的水煤浆稳定效果。表 5 为不同比例的污泥水煤浆 Zeta 电位。

表 5 不同比例的污泥水煤浆 Zeta 电位 mV

污泥添加比例/%	江心洲污泥	扬子污泥
0	-51.45	-51.45
5	-56.54	-53.24
10	-62.71	-56.12
15	-63.79	-58.44

由表 5 可知,添加污泥后,浆体中粒子的电负性增强,这是由于带负电的污泥粒子被煤粒子吸附后,煤粒子所带的负电荷增强,颗粒间的表面斥力变大,导致浆体稳定性增加。另一方面,浆体稳定性的增加还依靠污泥的空间位阻作用,污泥在浆体中构成空间网络结构,有利于阻止颗粒的沉降^[15-16]。

2.4 粒径分布

水煤浆的粒径分布宽度可通过下式计算

$$\delta = \sum \frac{(D_n - D_A)^2 \times C_n}{D_A^2}$$

式中, δ 为分布宽度, D_n 为第 n 个粒级的粒子大小, μm ; D_A 为粒子的平均粒径, μm ; C_n 为第 n 个粒级颗粒的含量, %; δ 值越大,能达到的堆积密度越大^[17]。

表 6 为江心洲污泥水煤浆的粒径测定参数。图 2 为表 6 对应的粒径分布曲线。表 6 中 D_{10} , D_{25} , D_{50} , D_{75} , D_{90} 分别表示质量通过率为 10%, 25%, 50%, 75%, 90% 的粒径, D_A 表示浆体颗粒大小的平均粒径。

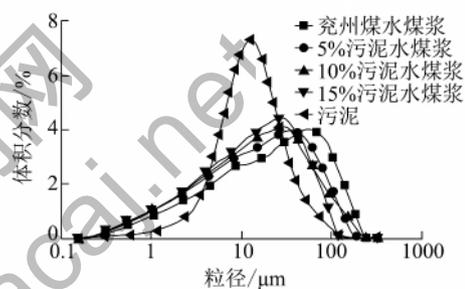


图 2 污泥水煤浆的粒径分布

表 6 江心洲污泥水煤浆的粒径参数

样品	D_{10}	D_{25}	D_{50}	D_{75}	D_{90}	D_A	分布宽度
兖州煤水煤浆	1.90	6.09	20.22	52.49	92.00	35.23	140.55
5% 污泥水煤浆	1.51	4.47	14.61	36.69	65.57	25.37	144.20
10% 污泥水煤浆	1.50	4.36	13.59	32.20	64.66	25.02	177.62
15% 污泥水煤浆	1.75	4.30	14.96	27.30	56.74	22.98	92.28
污泥	5.12	7.06	15.46	19.95	43.48	21.31	63.07

由表 6 和图 2 看出,污泥的平均粒径较小,粒径分布窄;水煤浆的粒径较大,分布较宽。添加污泥后,小颗粒增多且污泥的添加对湿法球磨有助磨作用,污泥水煤浆的粒径分布比水煤浆宽,但当污泥添加比例进一步增大,污泥水煤浆的小颗粒增多,大颗粒减小,粒径分布又变窄。

2.5 表面形貌研究

图 3 为不同添加比例的江心洲污泥水煤浆的 SEM 图。从 SEM 图可以看出,添加污泥后,浆体中小颗粒增多,污泥小颗粒吸附在尺寸较大的煤粒子表面,污泥添加的比例越大,吸附越密集。污泥被煤粒子吸附后,增加了粒子的表面积,提高了粒子表面电荷密度,从而强化静电排斥作用,浆体的稳

定性得以提升。

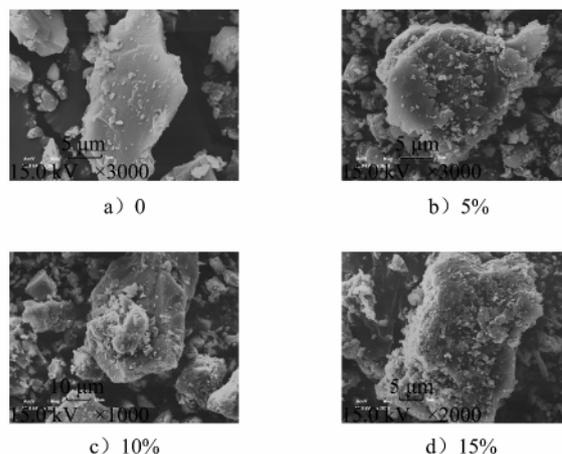


图 3 不同添加比例污泥的污泥水煤浆 SEM 图

2.6 污泥水煤浆的发热量

表7为污泥水煤浆的发热量。由表7可以看出,污泥由于含有有机物,具有一定的热值,具备与煤共成浆燃烧的条件,但是污泥的干基热值很低,与褐煤相当,当向水煤浆中掺混污泥后,污泥水煤浆的干基热值稍有降低。但由于成浆浓度大大降

低,污泥水煤浆的燃烧热值也大幅度降低。

2.7 灰成分及灰熔融性

表8为污泥及煤灰样的化学组成与灰熔融性。由表8可知,两种污泥由于来源不同,灰成分有很大不同,不同的Si/Al对灰熔融性降低作用^[18]。图4为污泥水煤浆的灰熔融性。

表7 污泥水煤浆的发热量

MJ/kg

项 目	兖州煤水煤浆	江心洲污泥			扬子污泥		
		5%	10%	15%	5%	10%	15%
干基	29.05	28.81	28.56	28.15	28.82	28.58	28.31
污泥水煤浆	19.94	17.06	16.16	15.10	17.15	16.36	15.98

表8 污泥及煤灰样的化学组成与灰熔融性

样品灰	氧化物含量/%								灰熔融性/℃			
	CaO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	MgO	Na ₂ O	DT	ST	HT	FT
兖州煤	17.5	0.70	22.8	33.6	22.30	0.21	0.58	1.02	1375	1382	1391	1439
江心洲污泥	4.87	1.23	6.50	16.19	46.80	5.97	3.05	13.45	1325	1334	1340	1356
扬子污泥	32.90	7.60	2.58	8.91	10.89	6.19	1.41	15.24	1184	1219	1232	1298

注: DT为变形温度; ST为软化温度; HT为半球温度; FT为流动温度。

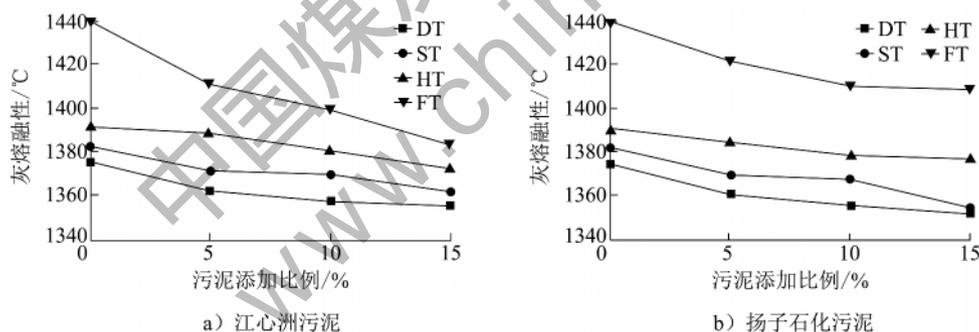


图4 污泥水煤浆的灰熔融性

由图4可知,两种污泥添加到水煤浆对灰熔融性影响不大,江心洲污泥对煤灰熔融性的影响较大,添加10%江心洲污泥后,流动温度从1440℃降低到1400℃以下。

3 结 论

1) 将改性后的脱水污泥和兖州煤共同湿法球磨能提高磨矿效率。

2) 掺混污泥的水煤浆呈现更强假塑特性,当污泥添加量占总浆体10%时,水煤浆固含量到60%以上,是比较适宜的添加比例。

3) 污泥和水煤浆混合制浆能拓宽水煤浆颗粒的粒度分布,且大量的污泥小颗粒吸附在煤颗粒表面,使煤颗粒之间的空隙填充地更紧密并由于空间位阻作用使水煤浆更稳定。

4) 污泥由于灰成分不同,掺入水煤浆对灰熔融性有一定影响,可以根据实际需求有选择地掺入不同种类不同量的污泥以达到调节灰熔融性效果。

参考文献:

- [1] 张贺飞,徐燕,曾正中,等.国外城市污泥处理处置方式研究及对我国的启示[J].环境工程,2010,28(S1):434-438.

- [2] 中国水网. 中国污泥处理处置市场分析报告(2011版) [R]. 北京: 中国水网 2011.
- [3] Werther J ,Ogata T. Sewage sludge combustion [J]. Progress in Energy and Combustion Science ,1999 ,25(1) : 55 - 116.
- [4] 唐小辉 ,赵力. 污泥处理国内外进展 [J]. 环境科学与管理 2005 30(3) : 68 - 70.
- [5] 白慧玲. 城市污泥处置与利用综述 [J]. 山西建筑 , 2008 34(20) : 180 - 181.
- [6] 刘海峰. 一种高浓度污泥煤浆及其制备方法: 中国 , 200610030071. 1 [P]. 2007 - 02 - 07.
- [7] 马玉峰 ,李建强 ,万启科 ,等. 水煤浆燃烧技术及其发展 [J]. 洁净煤技术 2003 9(3) : 13 - 17.
- [8] Ma?? gorzata Wzorek. Characterisation of the properties of alternative fuels containing sewage sludge [J]. Fuel Processing Technology 2012 ,104: 80 - 89.
- [9] 谭木娣 ,孙创奇 ,林枫 ,等. 城市污泥掺入煤粉配制新型煤泥可行性研究 [J]. 广东化工 2011 38(5) : 161 - 162.
- [10] 张荣曾. 水煤浆制浆技术 [M]. 北京: 科学出版社 1996.
- [11] 高宇龙. 中国水煤浆制备技术的发展 [J]. 洁净煤技术 2012 ,18(5) : 56 - 59.
- [12] Boylu F ,Atesok G ,DincerH. The effect of carboxymethyl cellulose (CMC) on the stability of coal - water slurries [J]. Fuel 2005 84(2 - 3) : 315 - 319.
- [13] 莫晓兰 ,孙春宝 ,徐承焱. 低灰高热值煤泥制备水煤浆试验研究 [J]. 洁净煤技术 2009 ,16(2) : 45 - 48.
- [14] 吴荣标. 一种降低城市生活污水污泥粘度的制剂与方法: 中国 200810198670. 3 [P]. 2009 - 02 - 25.
- [15] LI Wei-dong ,LI Wei-feng ,LIU Hai-feng ,et al. Influence of sewage sludge on the slurryability of coal-water slurry [J]. Fuel 2009(88) : 2241 - 2246.
- [16] 李伟东 ,李明 ,刘海峰 ,等. 污泥对水煤浆静态稳定性的影响研究 [J]. 环境工程 2008 26(S1) : 267 - 271.
- [17] 沈健. 以磨机并联制备宽粒度分布浆体的方法: 中国 01138063. 2 [P]. 2002 - 07 - 03.
- [18] LIU Bo ,HE Qi-hui ,HU Bai-xing ,etc. Relationship between coal ash composition and ash fusion temperatures [J]. Fuel 2013(105) : 293 - 300.

(上接第 70 页)

3 结 论

1) 对于同一窄馏分,饱和蒸气压随着温度的升高而增加;对于某确定的温度下,饱和蒸气压随着馏分油温度的升高而降低。

2) 神华煤液化油在低温下饱和蒸气压与温度的关系符合 Clapeyron 方程和 Antoine 方程,但是三常数 Antoine 方程的精度要高于两常数 Clapeyron 方程。

3) 本研究只讨论了在低温下神华煤液化油窄馏分饱和蒸气压与温度的关联式符合 Antoine 方程,是否能外推到较高温度有待于作进一步的研究。

参考文献:

- [1] 宫万福 ,田松柏 ,付晓恒. 分析技术在煤液化油分析中的应用 [J]. 洁净煤技术 2004 ,10(2) : 47 - 52.
- [2] 王升宝 ,尹洪清 ,郭清萍 ,等. 煤液化油窄馏分饱和蒸气压和蒸发焓的测定及计算 [J]. 煤化工 2008(5) : 41 - 44.
- [3] 尹洪清 ,王辉. 煤液化油窄馏分饱和蒸气压研究进展 [J]. 洁净煤技术 2012 ,18(5) : 65 - 68.
- [4] 朱肖曼. 煤液化油基本性质的研究 [D]. 北京: 煤炭科学研究总院 2006.
- [5] GB/T 8017—1987 石油产品蒸气压测定法(雷德法) [S].
- [6] J. Dykyi J. Svoboda ,R. C. Wilhoit ,et al. Landolt - Bornstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology ,Vol 20A. Vapor Pressure and Antoine Constants for Hydrocarbons ,and Sulfur ,Selenium , Tellurium ,and Halogen Containing Organic Compounds [M]. Berlin: Springer - Verlag ,1999.
- [7] 傅献彩 ,沈文霞 ,姚天扬 ,等. 物理化学 [M]. 5 版. 北京: 高等教育出版社 2010.
- [8] Bruce E. Poling ,John M. Prausnitz ,John P. O'Connell. The Properties of Gases and Liquids [M]. 5th edition. New York: McGraw-Hill Professional 2000.
- [9] 张建侯 ,马沛生 ,徐明. 两个液体蒸气压关联方程的提出 - 用于高压范围的考察 [J]. 化工学报 ,1986 37(1) : 69 - 79.
- [10] 梁英华 ,陈军 ,马沛生. 四个蒸气压 - 温度关联方程的比较 [J]. 河北理工学院学报 1999 21(4) : 73 - 75.
- [11] 陈军 ,马沛生 ,丁富新. Antoine 方程对含极微蒸汽压范围的统一关联 [J]. 化学工程 2001 29(6) : 46 ~ 48.
- [12] 杨春雪 ,冯杰 ,徐英. 神华煤液化油窄馏分的临界性质 [J]. 燃料化学学报 2008 36(5) : 536.