

城市污泥与造纸黑液制备生物质煤浆的试验研究

段清兵^{1,2}

(1. 国家水煤浆工程技术研究中心, 北京 100013;

2. 煤炭科学研究总院 节能与工程技术研究分院, 北京 100013)

摘要:城市污泥是污水处理的副产品, 具有高含水率、高灰分、高挥发分、低热值、性质不稳定的特点; 而造纸黑液则是造纸厂排出的污染物, 如不经适当处理, 将严重污染环境。运用水煤浆新技术, 将城市污泥、造纸黑液与煤混合制备的水煤浆进行研究, 结果表明, 生物质煤浆既处理了难以有效利用的城市污泥, 又解决了造纸黑液的污染问题, 具有显著的经济效益、环保效益和社会效益。

关键词:城市污泥; 造纸黑液; 水煤浆; 成浆特性

中图分类号: X793; TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2011)03-0075-04

随着中国城市化进程的加快, 城市污泥产量急剧增加, 截止到 2009 年 12 月底, 产生含水率 80% 左右的污泥多达 2000 万 t。而城市污泥具有含水率高、灰分高、挥发分高、热值低、性质不稳定的特点, 难以处置和利用。目前, 城市污泥处理与处置的主要方法有污泥农用、堆肥处理、焚烧处理、卫生填埋、水体消纳等, 但均存在不同缺点。

造纸黑液是造纸工业制浆过程中产生的黑色废液, 是中国环境主要污染因素之一。同时, 造纸黑液也是一种可以回收利用的资源。因此, 对造纸工业废水资源的有效利用, 对于防治水环境的污染和缓和水资源紧张状况具有实际意义。

利用污水处理厂难以处理的污泥和造纸厂排放的造纸黑液与煤炭掺混制备水煤浆, 既可以解决污水处理厂污泥难以处理的问题, 又可使造纸黑液资源化, 实现造纸黑液的绿色环保利用, 还能节约制浆用水和添加剂, 明显降低制浆成本。

1 试验仪器及试验方法

1.1 试验仪器

试验中所用的主要仪器见表 1。

表 1 试验中所用的主要仪器

仪器名称	型号
颚式破碎机	EP2
电动振动筛	CS-86
电子天平 (10^{-4} g)	MD110-2
电热鼓风干燥箱	101-DA
水煤浆黏度仪	NXS-4C
棒磨机	XMB- ϕ 240 \times 300
搅拌细磨机	QHJM-3
电子天平 (0.01 g)	DT500A
多功能红外水分测定仪	DHS16-A
激光粒度分布仪	BT-2002

1.2 试验方法

评价水煤浆质量的指标主要有成浆浓度、表观黏度、流变性、流动性、稳定性等。

(1) 水煤浆浓度^[1]

水煤浆浓度采用电热鼓风干燥箱测定, 具体测定方法参见国家标准 GB/T 18856.2—2008《水煤浆试验方法第 2 部分: 浓度测定》。

(2) 水煤浆表观黏度^[2]

水煤浆表观黏度采用 NXS-4C 水煤浆黏度计测定, 具体测定方法参见国家标准 GB/T 18856.4—2008《水煤浆试验方法第 4 部分: 表观黏度测定》。

收稿日期: 2011-02-16

作者简介: 段清兵(1978—), 男, 山东泰安人, 硕士, 主要从事水煤浆工程和技术研究方面工作。E-mail: duanqingbing@sina.com

(3) 水煤浆流变性

水煤浆的流变特性表征剪切速率与表观黏度的关系,对于煤浆的工业应用非常重要,理想的水煤浆具有屈服假塑性,煤浆的流变性对贮存期间的稳定性,输送时的流动性,雾化燃烧过程的可雾化性和可燃性等有很重要的影响。

(4) 水煤浆流动性

水煤浆流动性用来表征浆体流动顺畅与否,是评价浆体好坏的比较直观的指标,采用目测法,可分为 A, B, C, D 4 个等级:

- A—流动性很好,连续流动;
- B—流动性较好,半连续流动;
- C—有一定流动性,间断流动;
- D—没有流动性。

(5) 水煤浆稳定性

水煤浆稳定性不仅决定煤浆是否能够稳定存放、输送,而且直接关系到浆厂和用户能否正常生产和使用。水煤浆的稳定性测定评价方法采用传统的棒插法,即将被测水煤浆试样密闭静置 24 h 后,观察水煤浆的沉淀情况。水煤浆稳定性的判定分成 4 个等级,具体情况如下:

- A—浆体保持其初始状态,无析水和沉淀产生;
- B—存在少量的析水或产生少许软沉淀;
- C—有沉淀产生,密度分布不均,但经搅拌作用后可再生;
- D—产生部分沉淀或全部硬沉淀。

2 试验部分

2.1 制浆原料的性质分析

制浆原料主要包括城市污泥、造纸黑液和原料煤。城市污泥取自深圳南山某污水处理厂(简称南山污泥),造纸黑液取自河南新乡某造纸厂(简称新乡黑液),选择兖州煤为制浆用煤。对制浆原料分别进行基本性质分析,结果见表 2、表 3。

表 2 制浆原料的工业分析

项目	南山污泥	新乡黑液	兖州煤
全水 $M_t/\%$	69.53	89.72	6.25
分析水 $M_{ad}/\%$	2.14	10.62	2.64
灰分 $A_d/\%$	60.97	38.85	6.46
挥发分 $V_d/\%$	37.12	47.58	35.45
热值 $Q_{gr,d}/(MJ \cdot kg^{-1})$	10.34	11.96	30.91
全硫 $S_{t,d}/\%$	1.08	0.96	0.38
pH 值	5.80	11.90	—
哈氏可磨性指数 HGI	—	—	63

由表 2 制浆原料工业分析可知:南山污泥含水率高达 69.53%,不利于制备高浓度水煤浆;灰分较高,为 60.97%,影响水煤浆的热值;挥发分含量也较高,为 37.12%,正好把高挥发分的污泥配入煤中提高水煤浆的燃点;发热量为 10.34 MJ/kg,加入煤中制成水煤浆可利用其热值,具有一定的燃烧利用价值。

新乡黑液灰分高达 38.85%,挥发分大于 45%,将其配入煤浆中有利于着火燃烧,发热量为 11.96 MJ/kg,比污泥的热值高,将其配入煤浆中具有较高的燃烧利用价值。新乡黑液的 pH 值为 11.90,呈较强的碱性,对煤浆的成浆性有利。

兖州煤属低灰、低硫、高挥发分、高发热量的优质烟煤,内水含量较低,哈氏可磨性指数较低,仅为 63,属中等成浆性煤种。

表 3 制浆原料的元素分析

项目	南山污泥	新乡黑液	兖州煤
$C_{daf}/\%$	59.41	50.92	84.35
$H_{daf}/\%$	9.82	5.45	5.36
$S_{daf}/\%$	2.78	1.61	0.41
$N_{daf}/\%$	4.53	1.23	1.45
$O_{daf}/\%$	23.46	44.01	8.45
氧碳质量比	0.395	0.864	0.100

从表 3 的制浆原料元素分析可知:南山污泥和新乡黑液的碳含量均较低,分别为 59.41% 和 50.92%,是导致其热值低的原因,而兖州煤的碳含量高达 84.35%,属典型的优质烟煤;南山污泥的氢含量较高为 9.82%,新乡黑液和兖州煤的氢含量相差不大,分别为 5.45% 和 5.36%;南山污泥和新乡黑液的硫含量均较高,分别为 2.78% 和 1.61%,由于污泥和黑液加入量不大,对水煤浆的硫含量影响不大;含氧官能团是影响水煤浆成浆性的一个重要因素,高含氧量不利于制备优质水煤浆,南山污泥和新乡黑液的含氧量高达 23.46% 和 44.01%,兖州煤的含氧量仅为 8.45%,导致三者的氧碳质量比分别为 0.395, 0.864, 0.100,因此将南山污泥和新乡黑液加入到煤中将影响水煤浆的成浆性,但由于水煤浆中煤是主要物质,污泥和黑液是辅助物质,因此对成浆性影响不大^[3]。

2.2 制浆试验

成浆性是指用原料制备煤浆的难易程度及制

成煤浆性能优劣的标准,首先采用干法制浆方式探讨成浆性的好坏,然后通过湿法试验进行验证。

粒度级配是影响煤浆成浆性的3个因素之一,根据国家水煤浆工程技术研究中心近年来对水煤浆的研究经验,为了提高煤种的成浆浓度,必须提高煤浆的堆积效率,使其达到合理的粒度级配,经试验研究确定粗、细煤粉两者的质量比为7:3^[4]。

2.2.1 试验用煤种的成浆性

试验条件为: $m(\text{粗粉}):m(\text{细粉})=7:3$,搅拌10 min,分散剂为SHPF,添加比例为0.7%(干基)。研究兖州煤在不同浓度、不同剪切速率条件下的浆体性能,包括成浆浓度、表观黏度、流动性能、稳定性等,试验结果见表4。

表4 试验煤种的制浆结果

煤种	质量分 数/%	表观黏度(20℃)/(mPa·s)					流 动 性	稳 定 性
		10 s ⁻¹	20 s ⁻¹	40 s ⁻¹	60 s ⁻¹	80 s ⁻¹		
	68.4	1198	1077	991	904	856	830	A C
兖	69.5	1302	1276	1233	1199	1160	1135	A C
州	70.3	1387	1309	1244	1234	1217	1205	A C
煤	70.6	1395	1359	1313	1283	1270	1238	A C
	71.4	2331	2010	1890	1771	1509	1475	B B

由表4可以看出,兖州煤浆随剪切速率的增加,表观黏度下降,煤浆呈宾汉塑性体。同时在表观黏度不大于1200 mPa·s时,兖州煤的最大成浆浓度为69.5%,流动性也达到A级,为尽可能多地配入城市污泥和造纸黑液,制成较高热值的煤浆提供了保证。浆体放置7 d后,有部分沉淀产生,经搅拌后可以恢复原有状态。

2.2.2 造纸黑液改性城市污泥配入煤中的成浆性

试验表明:未经处理的污泥配入煤中不仅流动困难,成浆性差,而且配入量少,不超过10%;利用碱性造纸黑液处理污泥,然后与煤配合制浆,提高其成浆性,从而达到尽可能多处理污泥的目的,利用造纸黑液主要基于2个方面考虑:①利用造纸黑液本身具有的分散效果,可作为水煤浆的添加剂,从而节约添加剂;②利用黑液中所含的水分可以节约清水,降低了制浆成本。

首先选择新乡的碱法黑液处理城市污泥,试验研究结果表明 $m(\text{污泥}):m(\text{黑液})$ 为7:3时处理效果最佳。试验中将处理后的污泥按不同比例加入煤中进行成浆性试验,结果见表5。从表5中可知,当

污泥黑液质量配比为7:3、处理后污泥加入量为20%时,在不添加分散剂的条件下制浆浓度达到61.3%,在加入添加剂0.3%的条件下制浆浓度高达64%,处理后污泥制浆成浆浓度高、表观黏度低、稳定性和流动性均很好。此时,污泥的净配入量达14%,与原污泥的最大配入量10%相比,各项指标均有较大提高,属于污泥煤浆技术的重大突破。

表5 处理后污泥配入煤中制浆结果

方 案	污泥百分比	浓度/ %	分散剂 质量分 数/%	表观 黏度/ (mPa·s)	流 动 性	稳 定 性
1	未处理污泥 10%	62.0	0.7	1056	B	A
2	处理后污泥 15%	62.7	0	1114	A	A
3	处理后污泥 20%	61.3	0	1058	B	A
4	处理后污泥 25%	59.0	0	1204	C	A
5	处理后污泥 30%	58.9	0	1091	C	A
6	处理后污泥 20%	64.0	0.3	1171	A	A

针对干法试验中的几个方案,通过湿法制浆试验进一步证实试验结果,具体见表6。

表6 湿法制浆验证试验结果

方 案	污泥比例	浓度/ %	分散剂 质量分 数/%	表观 黏度/ (mPa·s)	流 动 性	稳 定 性
2	处理后污泥 15%	61.9	0	1124	A+	A
3	处理后污泥 20%	61.1	0	1165	A+	A
6	处理后污泥 20%	63.5	0.3	1185	A+	A

由表6可知,湿法制浆试验和干法制浆试验结果基本一致,因此造纸黑液处理城市污泥制高浓度水煤浆技术上是可行的,同时也证实实验室的干法制浆结果具有较强的代表性,可以为工业性制浆试验提供基础数据。

2.3 经济核算

通过在实验室研究黑液和污泥等生物质成浆性,制备出了流变性好、黏度适中(煤浆不大于1200 mPa·s),热值大于16.747 MJ/kg,灰熔融性ST大于1250℃,可供工业炉窑和民用采暖锅炉燃用的生物质煤浆。

传统的污泥处理费用约为200元/t,造纸黑液为50元/t。运用此方法制备水煤浆可以节省污泥和造纸黑液的处理费用。通过计算,利用城市污泥与造纸黑液制备生物质煤浆能100%节约稳定剂和清水,吨浆耗分散剂节约64.6%,每吨水煤浆节约

原料成本 30% 以上,经济效益十分明显,具有广泛的推广应用前景,证实了污泥煤浆的经济可行性。

3 结 论

碱法黑液中的碱性物质可以与污泥中的聚丙烯酰胺起化学反应,将污泥网状结构中的水释放为自由水,从而提高污泥的流动度。同时碱法黑液中的碱性物质也可以和污泥中的部分含氧官能团反应,降低了含氧官能团的含量,提高其成浆性。经黑液改性后污泥制备的生物质煤浆各项指标均有突破性提高,具有重要的推广价值和意义。

参考文献:

- [1] GB/T 18856. 2—2008,水煤浆试验方法第 2 部分:浓度测定[S].
- [2] GB/T 18856. 4—2008,水煤浆试验方法第 4 部分:表观黏度测定[S].
- [3] 何国锋,段清兵. 生物质煤浆的制备与新型燃烧器的研究报告[R]. 北京:煤炭科学研究总院,国家水煤浆工程技术研究中心,2009.
- [4] 何国锋,段清兵. 高效节能水煤浆制备工艺及关键设备的研究报告[R]. 北京:煤炭科学研究总院,国家水煤浆工程技术研究中心,2009.

Experimental study on biomass coal slurry preparation using municipal sludge and black liquor

DUAN Qing-bing^{1,2}

(1. National CWS Engineering and Technology Center, Beijing 100013, China;

2. Energy Conservation and Engineering Technology Research Institute, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: The municipal sludge is a by-product in raw sewage treatment process. High moisture, ash and volatile matter content, low heat value and unstable property are its shortcomings. The black liquor can cause serious environmental pollution if wouldn't be treated effectively. The target of this study has tried to prepare biomass coal water slurry using the municipal sludge and black liquor as raw materials. The results show that this process has remarkable economic and social benefits because it can achieve waste to treasure.

Key words: municipal sludge; black liquor; coal water slurry; slurry forming ability

(上接第 74 页)

Characteristics of underground gasification with air, rich oxygen or pure oxygen of Huating coal

HUANG Wen-gang^{1,2}, WANG Zuo-tang^{1,2,3}, DUAN Tian-hong^{1,2}, XIN Lin^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China;

2. School of Mines, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;

3. Low Carbon Energy Institute, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

Abstract: Make a contract study on the chief gasification indexes of field test used steam and various levels of oxygen enrichment air of 21%, 32%, 42% and 100%. The results show that, with the increasing of O₂ volume fraction in gasifying agents, the gas calorificity, effective components as well as the consumption of O₂, steam, coal rise, and the air consumption and steam decomposition efficiency decrease. Meanwhile, the gas productivity drops down and the gasification efficiency trends upwards. The volume ratio of gas production and gasifying agent reduces from 1.31 to 1.16 as the O₂ concentration in dry air grows from 21% to 100%.

Key words: Huating coal; O₂ concentration; underground coal gasification (UCG); gasification indexes