

温度对污水污泥流化床热解油 成分影响的 GC-MS 分析

贾相如, 金保升, 李 睿

(东南大学 能源与环境学院, 江苏 南京 210096)

摘 要: 采用气相色谱/质谱联用技术, 对污水污泥在流化床中不同热解温度下热解获得的热解油进行了分析。通过气相色谱/质谱联用技术分析, 在污泥热解油中检测出 100 多种成分, 采用峰面积法对各种成分进行定量分析, 对热解油中的 29 种峰面积百分比大于 1% 的成分进行了定性分析。热解油中含有苯及其化合物、烯烃、羧酸、多环芳烃(PAHs)、含氮化合物、含氯化合物和酯类, 400 °C 时热解油中酯类的含量占绝对优势, 而在 600 °C 时, 烯烃的含量最多, 各种组分的分布较 400 °C 时均匀。

关 键 词: 污水污泥; GC-MS 分析; 热解; 流化床

中图分类号: X703 文献标识码: A

引 言

随着人们环保意识的增强和相关法规的建立, 城市污水处理厂的数量以及处理的污水量都在大幅度增长。污水处理厂产生的污泥的处置问题日益为人们所重视。污泥处置方法主要包括: 填埋、海洋倾弃、肥料农用、焚烧及资源化利用等, 污泥的处置技术应使污泥稳定化、无害化、减量化和资源化^[1]。

污泥产量巨大, 含有机物成分高, 毒性有机物和重金属种类多, 含量丰富, 倒入海洋势必造成严重的甚至是灾难性的后果。随着社会的发展, 污泥投海处置这一方法近年来已被国际禁止, 污泥中含有大量有机物, 可作肥料, 但是由于污泥中成分复杂, 重金属等有害物质较多, 发达国家已经对这种处置方法施加了越来越严格的限制。填埋则由于场地的日益受限和环保的因素而越来越失去其可行性。焚烧法具有稳定化、无害化、减量化和资源化的优点, 是一种很有发展前景的处置方法, 但其能耗较高。污泥热解是将污泥在惰性气氛下加热, 产生不凝性气体、油和炭的技术, 在一定条件下污泥热解是一个能

量净输出过程^[2~3]。

本实验通过流化床热解方法从污水污泥中获得热解油, 采用 GC-MS 分析不同热解温度下获得的热解油的成分, 为进一步的研究工作及污泥低温热解所得油产品的改良和使用提供参考。

1 实验

1.1 原料

本研究使用的污泥为上海某城市污水处理厂总污泥排出管处的污泥, 污泥在 75 °C 下干燥两天后用粉碎机粉碎为粒径小于 2 mm 颗粒。污泥的工业分析和元素分析如表 1 所示。采用 0.2~0.5mm 的石英砂作为床料。

表 1 污泥的工业分析和元素分析(干燥基)

	数值
工业分析/%	
M _{ad}	7.70
A _{ad}	23.41
V _{ad}	60.93
FC _{ad}	7.96
元素分析/%	
S _{ad}	1.21
C _{ad}	37.94
H _{ad}	4.79
N _{ad}	5.97
O _{ad}	18.98

1.2 实验装置

污泥流化床热解制油系统如图 1 所示。反应器

由 $\varnothing 50 \times 5$ 的 2520 钢管制造, 高度为 2 000 mm。为防止热解蒸气在旋风除尘器凝结, 在流化床反应器出口到冷凝器入口之间缠绕高温加热带, 试验过程中保证管路和旋风除尘器的温度在 300 °C。试验采用高纯氮气以保证反应的惰性气氛, 由氮气瓶出来的高纯氮气经燃气表后分为两路, 一路作为流化气经风室和布风板进入反应器, 一路作为压料风和播料风经给料装置后和污泥一起进入反应器。两路氮气和热解产生的蒸气经旋风分离器后进入盘管冷凝器, 可凝结的液体产物进入收集瓶, 氮气和不可凝结气体经浮子流量计和燃气表后排入大气。污泥由密封的料斗随同压料风和播料风进入反应器, 热解残碳部分留在反应器中, 随同热解产生的蒸气流出反应器的残碳在旋风分离器被分离。

污泥热解所需的热量由流化床反应器外布风板上的 4 组硅碳棒及布风板和风室处电阻丝电炉提供。

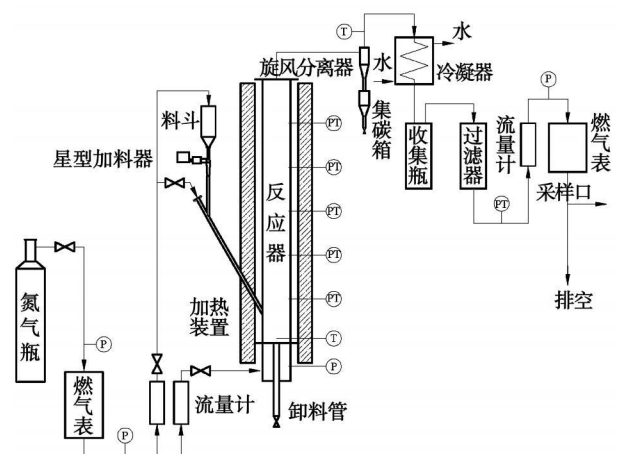


图 1 污泥流化床热解制油系统

1.3 实验方法

每次取含水率为 7.70% 的干污泥 500 g, 通过加料器, 以 1 kg/h 的加料速率加入流化床。流化气为高纯氮气, 流化速度为 0.8 m/s。反应温度下为 400 ~ 600 °C, 每隔 50 °C 为一个工况。

采用 GC-MS 技术对 400、500 和 600 °C 时的热解油成分进行分析鉴定, 仪器为美国 Varian 公司 VARIAN 3800/2200 型气相色谱/质谱联用仪。热解油用正己烷溶解, 过滤掉沥青质后作为 GC-MS 分析样品。

色谱条件: VF-5 ms (30 m \times i. d. 0.25 mm \times Film 0.25 μ m) 石英毛细管色谱柱; 采用程序升温, 起始温度为 50 °C, 停留 2 min 后, 以 10 °C/min 的速度上升到 260 °C, 在 260 °C 停留 12 min; 进样口温度

260 °C; 接口温度 260 °C; 载气为高纯氮气; 分流比 1:10; 进样量 1 μ L。

质谱条件: 电离方式 EI; 电子轰击能量 70 eV; 离子阱温度 200 °C; 质量扫描范围 40-500 amu。

2 实验结果与分析

污泥在热解过程中经过一系列复杂的物理化学综合作用, 生成残炭、热解油和不凝结气体, 影响热解产物产率和特性的最关键因素是热解温度。对于污泥热解油成分的分析, 文献 [3-10] 研究大多局限于对某一特定温度下获得的热解油的成分分析, 缺少对于不同温度下获得的热解油的成分分析和对比, 对于流化床污泥热解油的成分分析的报道不全面, 因此对热解温度对热解油成分的影响进行重点研究。

2.1 热解温度对热解产物产率的影响

不同热解温度下热解产物的产率如表 2 所示。

表 2 不同温度下热解产物的产率

温度/°C	残炭/%	热解油/%	气体/%
400	47.25	40.86	11.89
450	43.12	43.77	13.11
500	39.09	46.31	14.60
550	37.63	45.09	17.28
600	35.79	42.46	21.75

在试验温度范围内, 残炭的产率随着反应温度的提高而逐渐减少, 在 500 °C 以下, 残炭产率减少较快, 由 400 °C 时的 47.25% 减少到 500 °C 时的 39.09%。在 500 ~ 600 °C 之间, 残炭产率减少缓慢, 只减少了 3.3%。

热解油的产率在 400 ~ 500 °C 范围内, 随着反应温度的提高而逐渐增加, 在 500 °C 时产率达最大值 46.31%, 反应温度超过 500 °C 以后, 热解油产率逐渐减少。

在试验温度范围内, 随着反应温度的提高, 不可凝气体的产率逐渐增加, 气体产率为 11.89% ~ 21.75%, 而且在 450 °C 以上, 由于二次反应的加剧, 气体的产率增加较快。

2.2 污泥热解机理

污泥中的有机物主要是油脂、蛋白质和糖类(如纤维素)。可以假设这几种组成物独立进行热解。油脂的热解温度最低, 在 150 ~ 320 °C 之间, 由于很多油脂的沸点温度较低, 在被加热时, 首先以蒸发的

形式向液相和气相转移,随着温度的升高,油脂发生热解,热解反应的主要生成物是饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸。蛋白质在 300 °C 以上开始转化,肽键发生断裂,并伴随支链断裂、缩聚、基团转移等一系列反应,生成各种含氮化合物,主要为腈类和酰胺类。糖类在 390 °C 以上开始热解,发生脱水环化反应,主要产物为苯系物、酚醛、醚等^[11]。

污泥热解过程如图 2 所示。污泥受热时,首先进行的是一次热解反应,产生一次热解气、一次热解油、残炭。同时,一次热解产物会继续热解,发生二次反应。部分一次热解气裂解,产生二次热解气;部分一次热解油裂解,产生二次热解气和二次热解油;一次热解油还可能发生缩聚反应,转化为残炭。二次反应随着反应温度升高和气相停留时间的增加而加强。在 500 °C 以上,随着温度的增加热解油产率减少,说明在 500 °C 时,二次反应占据主导^[11-12]。

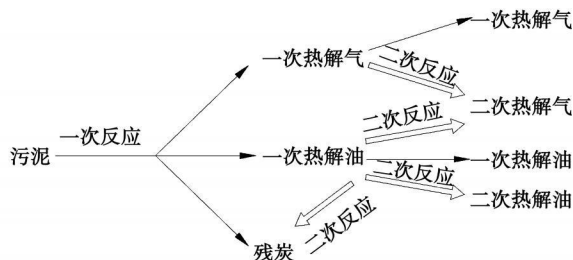


图 2 污泥热解过程示意图

2.3 热解温度对热解油成分影响的 GC-MS 分析

热解温度为 400、500 和 600 °C 时的热解油总离子流色谱图如图 3 所示。

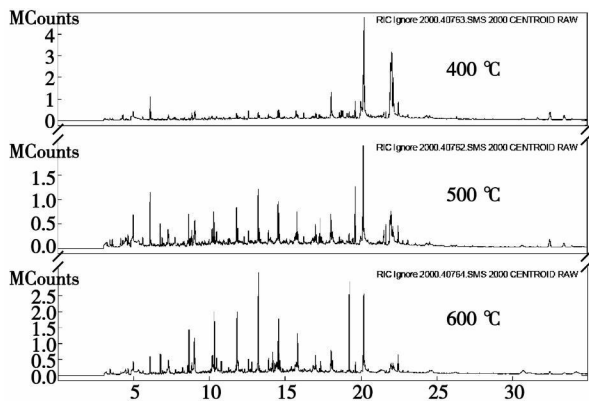


图 3 油样的总离子流色谱图

根据热解油总离子流色谱图,热解油中检测出 100 多种成分,包括了脂肪族化合物、芳香族化合物和杂环化合物,化学成分复杂。由于所含成分复杂,本研究采用 NIST 标准谱库和保留时间相结合的方法

法进行定性定量分析,对每个试样的总离子流色谱图中峰面积百分比大于 1% 的峰的质谱图在 NIST 标准谱库中进行检索并分析,确定该峰所对应的化合物名称,对任一试样中通过标准谱库确定的化合物,通过保留时间确定在其它试样中的峰面积百分比。对热解油的成分进行分类和整理,热解油所含化合物的名称、含量和分类的分析结果列表于表 3。

表 3 污泥热解油的主要成分分析

峰号	保留时间 / min	化合物名称	峰面积 / %		
			400 °C	500 °C	600 °C
苯及其化合物					
2	4.136	乙苯	0.117	1.052	—
10	4.952	苯乙烯	1.957	4.511	—
17	7.26	对羟基苯磷酸	0.734	2.424	2.545
22	9.027	4-甲基苯酚	1.353	5.019	3.659
44	16.251	邻苯二甲酸二乙酯	—	0.691	0.172
52	19.236	邻苯二甲酸二异丁酯	0.767	0.765	7.202
Σ			4.928	14.462	13.578
烯烃					
14	6.749	6-十二烯	—	—	1.289
15	6.754	7-十四烯	—	1.528	—
19	8.632	7-十四烯	0.08	2.107	2.671
24	10.286	7-十四烯	0.178	2.007	3.983
29	11.802	7-十四烯	0.579	2.508	4.882
33	13.215	7-十四烯	0.646	3.769	8.09
39	14.545	9-十九烯	—	—	3.414
Σ			1.483	11.919	24.329
羧酸					
25	10.378	顺-2-辛烯酸	—	0.438	—
49	18.018	十四酸	3.497	2.593	2.651
50	18.122	油酸	—	—	1.064
51	18.126	9-十六烯酸	0.87	1.201	—
54	19.998	9-十六烯酸	3.267	0.567	—
55	20.063	9-十六烯酸	1.032	—	—
61	21.927	油酸	—	1.934	—
63	21.98	油酸	—	—	2
Σ			8.666	6.733	5.715
多环芳烃					
27	10.771	萘	—	—	0.921
35	14.159	1,2-二甲基萘	—	—	1.967
36	14.418	1,4-二甲基萘	—	—	0.861
30	12.551	1-乙叉基-1H-茚	—	—	1.28

续表 污泥热解油的主要成分分析

峰号	保留时间 /min	化合物名称	峰面积/%		
			400 °C	500 °C	600 °C
			0	0	5.029
		含氮化合物			
13	6.082	1-[4-羟基苯甲基-6-甲氧基-3,4-二氢异喹啉-7-醇 α-(羟亚氨基)-苯丙酸	1.93	4.179	1.412
23	10.179	吡啶	0.694	1.444	2.149
31	12.57	吡啶	0.827	1.13	—
53	19.633	十六烷基腈	1.486	4.259	0.863
60	21.672	十八烷基腈	0.544	1.284	0.203
70	22.462	十六碳酰胺	1.135	1.465	1.537
Σ			6.616	13.761	6.164
		含氯化物			
37	14.45	9,12-十八碳二烯氯化物	0.224	—	1.17
38	14.538	17-氯-7-十七烯	0.94	2.708	—
42	15.791	17-氯-7-十七烯	0.413	1.978	2.53
46	16.988	17-氯-7-十七烯	0.431	1.272	0.885
48	17.732	17-氯-7-十七烯	0.068	1.59	—
Σ			2.076	7.548	4.585
		酯类			
28	11.794	2'-己基-[1,1'-二环丙基]-2-辛酸甲酯	—	—	—
56	20.17	1-(羟甲基)-1,2-乙二基-十六烷酸酯	20.61	11.079	9.432
59	21.519	亚油酸乙酯	1.09	2.012	—
62	21.969	反油酸-2,3-二羟丙酯	8.935	—	—
64	21.988	顺-9-十八烯酸-2-羟基-1-(羟甲基)乙酯	—	4.679	—
65	22.04	反油酸-2,3-二羟丙酯	11.452	—	—
67	22.11	十六酸乙酯	—	1.131	1.183
68	22.146	2-羟基-1,3-丙二基-十八烷酸酯	4.952	—	—
Σ			47.039	18.901	10.615

3 个热解油试样中峰面积百分比大于 1% 的峰共有 68 个, 其中通过标准谱库确定的化合物有 29 种, 这 29 种化合物中, 17 种为脂肪族化合物, 12 种为芳香族化合物。在每个试样中, 这 29 种化合物的

峰面积都占总面积 70% 以上。这些峰所对应的化合物可分为: 苯及其化合物、烯烃、羧酸、多环芳烃、含氮化合物、含氯化物和酯类, 这些化合物组分的含量分布如图 4 所示。

由图 4 可见, 烯烃的含量随着反应温度升高而增加, 在 600 °C 的时候达到 24.329%, 这是因为随着反应温度的提高, 污泥中的各种有机物发生一次反应和二次反应, 裂解形成的游离基再进行重新组合, 形成小分子化合物, 当由 C 和 H 组成的游离基转移一个 H 原子给另一游离基时, 即可生成烯烃。酯类的含量随反应温度的升高而迅速减少, 在 400 °C 时为 47.039%, 而在 600 °C 时只有 10.615%, 酯类含量的这种变化, 说明在 400 °C 时脂类化合物大量挥发, 而随着温度的提高, 脂类化合物发生水解反应生成羧酸和醇, 这从羧酸的成分得到进一步的验证: 由表 3 可见, 羧酸主要有十四酸、油酸和 9-十六烯酸, 这几种羧酸是组成油脂的典型羧酸。羧酸的含量随着反应温度的上升有少量的减少, 这可能是由于随着反应温度的上升, 羧酸进一步转化为小分子化合物。含氮化合物随着反应温度的升高, 先增加然后减少。由于污泥中的氮主要存在于蛋白质中, 含氮化合物的产生主要是由于蛋白质肽键断裂和基团转移生成。温度升高到 500 °C 时, 蛋白质热解量增加, 含氮化合物增加, 而温度继续升高, 到 600 °C 时, 蛋白质热解趋向于生成小分子的化合物, 这可以由热解油中几种含氮化合物的峰面积的变化得到证实。苯及其化合物在 400 °C 的时候含量较少, 在 500 和 600 °C 的时候含量较多, 分别为 14.46% 和 13.578%, 同时, 在 600 °C 的时候热解油中有较多的多环芳烃, 这说明随着温度的升高, 较多的纤维素发生了热解。

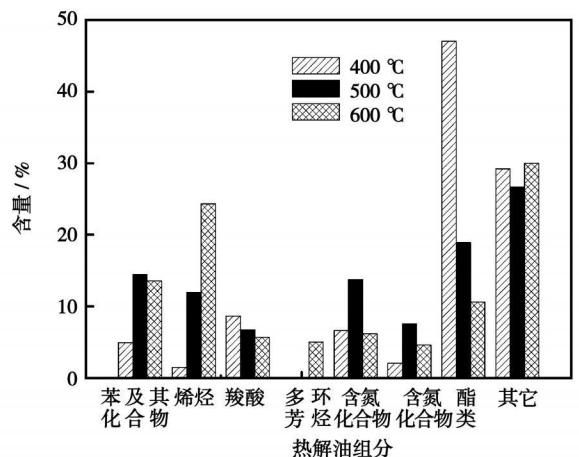


图 4 热解油组分的含量分布

从对热解油的组分随温度的变化可知, 污泥热解时, 400 °C 时热解油中酯类的含量占绝对优势, 而在 600 °C 时, 各种组分的分布较 400 °C 时均匀, 其中烯烃的含量最多。

由 GC-MS 分析可见, 污水污泥热解油含有很多具有提取价值的组分, 除了可以作为燃料油外, 还可以作为化工原料。

3 结 论

(1) 在流化速度为 0.8 m/s 时, 污泥热解油产率在 500 °C 时达到最大值 46.31%。

(2) 热解油的成分比较复杂, 3 个热解油试样中峰面积百分比大于 1% 的峰共有 68 个, 包括苯及其化合物、烯烃、羧酸、多环芳烃、含氮化合物、含氯化合物和酯类。

(3) 污泥中的油脂、蛋白质和糖类(如纤维素)等主要有机物独立进行热解, 热解油的组分随热解温度的升高表现出较强的规律性: 在低温时, 酯类含量占绝对优势; 而在较高温度时, 热解油组分分布均匀, 其中烯烃的含量最多; 较高的热解温度有利于苯及其化合物的生成。

(4) 热解油中含有大量诸如羧酸、脂类等具有提取价值的化学组分。

参考文献:

[1] 周少奇. 城市污泥处理与资源化[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2002.

[2] WERTHER J, OGADA T. Sewage sludge combustion[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1999, 25(1): 55-116.

[3] INGUANZO M, DOMÍNGUEA A, MENÉNDEZ J A, et al. On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002, 63(1): 209-222.

[4] CUNLIFFE A M, WILLIAMS P T. Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1988, 44(2): 131-152.

[5] EVANS R J, MILNE T A. Molecular characterization of the pyrolysis of biomass[J]. Fundamentals, Energy & Fuels, 1987, 1(2): 123-137.

[6] PAKDEL H, COUTURE G, ROY C. Vacuum pyrolysis of bark residues and primary sludges[J]. Tappi Journal, 1994, 77(7): 205-211.

[7] CONESA J A, MARCILLA A, MORAL R, et al. Evolution of the gases in the primary pyrolysis of different sewage sludges[J]. Thermochemical Acta, 1998, 313(1): 63-78.

[8] DOSHI V A, VUTHALURU H B, BASTWO T. Investigations into the control of odour and viscosity of biomass oil derived from pyrolysis of sewage sludge[J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86(8): 885-897.

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

[10] LILLY SHEN, DONG-KE ZHANG. An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low-temperature pyrolysis in a fluidised-bed[J]. Fuel, 2003, 82(4): 465-472.

[11] 何品晶, 邵立明, 陈正夫, 等. 污水厂污泥低温热化学转化过程机理研究[J]. 中国环境科学, 1998, 18(1): 39-42.

[12] 李海英, 张书廷, 照新华. 城市污水污泥热解温度对产物分布的影响[J]. 太阳能学报, 2006, 27(8): 835-840.

(编辑 韩 锋)

新技术、新工艺

喷水对压气机级性能的影响

《ASME Journal of Engineering for Gas Turbines and Power》2007 年 7 月号报道了有关喷水对压气机影响的试验工作。

对于最大为 2% 的喷水量, 分析了喷水对压气机级性能和稳定性的影响。通过气动力测量研究了叶列内空气流动的特点。

结果指出, 尽管表面看来喷水对流谱、级的压升和失速裕度没有任何明显的影响, 但是对压气机效率仍然有可度量的影响, 这主要是由于机械性能的损失和水的加速引起的。效率的降低与进入发动机的水的比率成正比。

(吉桂明 摘译)

cone gear tooth, with a comprehensive consideration of a marginal contact in the system and errors resulting from the installation mismatch and engagement of various gear pairs in the system, designed was a chart indicating the tooth surface contact footprint and transmission errors of the system, thus, providing a theoretical basis for optimizing the system gear-meshing performance and further analyzing the load-bearing condition of various gear pairs in the system. **Key words:** marine gear, arc-tooth cone gear, flow-dividing transmission system, tooth surface contact pattern, transmission error

温度对污水污泥流化床热解油成分影响的GC-MS分析= **GC-MS Analysis of the Influence of Temperature on Pyrolyzed Oil Constituents in a Sewage Water and Sludge Fluidized Bed**[刊, 汉]/ JIA Xiang-ru, JIN Bao-sheng, LI Rui (College of Energy Source and Environment, Southeast University, Nanjing, China, Post Code: 210096)// Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2009, 24(5). — 656 ~ 660

By adopting a gas-phase chromatogram/mass spectrum joint usage technology, analyzed was the pyrolyzed oil obtained from sewage water and sludge through a pyrolysis in a fluidized bed at different temperatures. Through an analysis by using the above-mentioned technology, more than 100 constituents were identified in the oil from sludge pyrolysis. By employing a peak area method, quantitatively analyzed were various constituents and qualitatively analyzed were 29 constituents with a peak area ratio being greater than 1% in the pyrolyzed oil. Benzene and its compounds, alkene, carboxylic acid, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrogen-contained compounds, chlorides and esters are found in the pyrolyzed oil. At 400 °C, esters predominate in the pyrolyzed oil. At 600 °C, the alkene content attains its maximum value and the distribution of various constituents becomes more uniform than at 400 °C. **Key words:** sewage water and sludge, oil, GC-MS analysis, pyrolysis, fluidized bed

新型医疗垃圾焚烧炉热力计算及优化= **Thermodynamic Calculation and Optimization of a New Type Medical Waste Incinerator**[刊, 汉]/ XIE Rong, LU Ji-dong, LI Jie (National Key Laboratory on Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, China, Post Code: 430034)// Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2009, 24(5). — 661 ~ 665

Thermodynamically analyzed was a novel gas-controlled type medical waste pyrolysis and gasification incinerator. In the light of specific features of medical wastes and by employing a material and energy balance theory, the authors have calculated and analyzed the whole furnace, No. 1 and No. 2 combustion chamber of the incinerator. Obtained was a law governing the influence of the total excess air coefficient and No. 1 combustion chamber excess air coefficient on the outlet temperatures of the incinerator and No. 1 combustion chamber. When the total excess air coefficient increases from 1.6 to 2.0, the outlet temperature of No. 1 combustion chamber will go up from 640 °C to 1 150 °C and in the meantime, the outlet temperature of the incinerator will gradually drop from 1 000 °C to 650 °C. When the total excess air coefficient is kept constant and the excess air coefficient of No. 1 combustion chamber changes from 0.36 to 0.5, the outlet temperature of No. 1 combustion chamber will increase from 700 °C to 1 100 °C and that of No. 2 combustion chamber will be kept at 900 °C. A combustion test was performed on a practical medical waste incinerator, and the test results were in relatively good agreement with the calculated ones. **Key words:** incinerator, excess air coefficient, optimization, thermal calculation

风力发电机大风限速保护方法的研究= **A Study of Wind Speed Limit-related Protection Methods for Wind Turbine Generators During a Gale**[刊, 汉]/ FENG Guo-ying, BAO Dao-ri-na, LIU Zhi-zhang, et al (College of Energy Source and Power Engineering, Inner Mongolia Polytechnic University, Huhhot, China, Post Code: 010051)// Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2009, 24(5). — 666 ~ 669

The most difficult problem faced by a small-sized wind turbine generator is the assurance of reliability, i. e. speed limit-related protection problem when a gale takes place. From the standpoint of energy conservation, the authors have analyzed