

CTAB 与亚临界水联合预处理对污泥水热液化制备生物油的影响

杨天华*,刘兴双,李润东,李秉硕,王伟云,张万里 (沈阳航空航天大学能源与环境学院,辽宁 沈阳 110136)

摘要: 以脱水污泥为原料探究对其水热液化(HTL)制取生物油的影响.结果表明,胞外聚合物(EPS)的释放可以促进有机物在高温时断链成分子量较高的有机质,促进生物油的形成.与原污泥相比,亚临界水(SCW)预处理会促进脱氨基反应,生物油中的氮含量降低 51.74%;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)预处理则促进了 19.3wt%的有机物转移至油相中,同时生物油中的酸含量降低 13.49%;CTAB-SCW 联合预处理后,生物油收率提升了 66.92%,醇含量提升 28.32%.联合预处理中酯交换反应是主反应,同时亲核反应、氧化反应和消除反应也显著增强.

关键词: 市政污泥; 表面活性剂; 亚临界; 生物油; 水热液化

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2019)03-1043-11

Hydrothermal liquefaction of sewage sludge to produce bio-oil: Effect of co-pretreatment with subcritical water and mixed surfactants. YANG Tian-hua*, LIU Xing-shuang, LI Run-dong, LI Bing-shuo, WANG Wei-yun, ZHANG Wan-li (College of Energy and Environment, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China). *China Environmental Science*, 2019,39(3): 1043~1053

Abstract: Hydrothermal liquefaction (HTL) of dehydrated sludge was conducted for bio-oil production in the present study. Results showed that the removal of extracellular polymeric substance caused organic matter to break down into organic polymer compounds at high temperature and promoted the formation of bio-oil. Compared with the non-pretreatment sludge, subcritical water (SCW) pretreatment promoted the deamination reaction and the nitrogen content reduced by 51.74% in the bio-oil. Cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) pretreatment promoted 19.3wt% of organic matter from the aqueous and gaseous phases to the oil phase and the acid content reduced by 13.49wt%. CTAB-SCW combined pretreatment the bio-oil yield increased by 66.92% and the alcohol content by 28.32%. Transesterification reaction in the combined pretreatment was the main reaction, at the same time, the nucleophilic reaction, the oxidation reaction and the elimination reaction were also remarkably enhanced.

Key words: municipal sewage sludge; surfactant; subcritical; bio-oil; hydrothermal liquefaction

随着化石燃料的日益减少,生物油成为最具发展前景的可再生燃料.但传统制取生物油的原料(大豆、油菜籽、向日葵、棕榈和椰子等)占生物油 70%~85%的生产成本,影响生物油最终价格^[1-2].缺乏农用地种植原料也限制了生物油的大规模生产^[3].并且使用农用地种植生物油原材料是过去几年粮食价格上涨的原因之一^[4].因此,目前迫切需要找到一种更便宜、非食用、现成可大量获取的替代原料.在此条件下,污泥因满足替代原料的各种条件而获得关注.首先,污泥是市政和工业有机废水在生化处理过程中不可避免的产物,需要特殊的处理处置,在污水处理厂的运行成本中占较高比例.其次,干污泥中含有至少 80%以上的有机质,这些理论上都可以转化为生物油^[5-6].再次,每年产生的污泥(80%含水率)约为 4000 万 t,并且数量还在不断上升,所以污泥是制备生物油优质的潜在原料^[7-9].

污泥水热液化(HTL)制备生物油因为能量消耗

低且操作更安全成为了研究热点^[10-12].传统的污泥 HTL 原料主要是干污泥,干污泥具有操作简单、理化性质稳定、产油率高、油成分复杂程度低等优点^[11].但污泥干燥过程需要耗费大量能量,通过能量衡算可知,干燥过程所需能量与生物油的有效能量比值(能耗率)接近 1,剩余能量低^[13].而 HTL 可以在高水分含量条件下进行,不需要物料干燥.通过能量衡算可知只需消耗 70%的产品油就可以满足过程消耗能量,可以剩余 30%的生物油,利用价值高,所以近年来以湿污泥为原料的 HTL 方法越来越受到重视^[14].但是湿污泥在 HTL 条件下制备的生物油产率不如干污泥.这是因为污泥中的表面水和间隙水占总水量的 30%以上,而间隙水和表面水会团聚污泥

收稿日期: 2018-07-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51876131);中国航空科学基金资助项目(2015ZB54006)

* 责任作者, 教授, thyang@sau.edu.cn

颗粒并阻碍污泥与溶剂之间的反应^[15],因此污泥中的有机质会更容易断链成碳链很短的有机质,无法转化为生物油^[14,16].

污泥中 90%以上的有机质为蛋白质、多糖和脂质,其中酯类物质最高占干基的 30%^[17].这些酯类物质包含一部分脂肪酸(FA)和游离脂肪酸(FFA),在水热过程中部分酯类物质会转化为 FA,提高生物油酸值,降低生物油品质^[6].研究人员通过添加各种催化剂来使生物油中的 FA 和 FFA 转化为脂肪酸烷基酯(FAAE),用以改善生物油的品质^[18].在 FA 和 FFA 转化过程中被广泛使用的催化剂是酸、碱、碳酸盐、钠盐、镁盐、离子交换树脂、沸石、酶等^[19-20].使用化学催化剂可以有效提高反应速率,同时促进 FA 转化为酯类或酸酐,提高生物油品质,但化学催化剂对反应釜普遍存在腐蚀性,对釜体材质要求较高^[21].而使用生物催化剂时,通过酶促反应产生更多的羟基化合物与 FA 反应,降低产品中酸的含量^[22].同样的,生物催化剂存在成本高、反应时间长和易被溶剂灭活等问题.因此,需要找到一种价格低廉、对釜体无腐蚀性、且能降低生物油中 FA 和 FFA 含量的物质.

脱水污泥的含水率通常在 85%以上,而污泥含水率过高会降低生物油收率与品质^[24].为了降低污泥含水率,一部分研究人员使用秸秆与污泥混合调节污泥含水率.发现污泥与秸秆共液化可以将生物油收率和化学能回收率升高至 75%,并得到分子量更高的生物油^[11].但秸秆的主要成分为木质纤维素,与污泥成分差别很大,这会导致生物油成分更复杂^[23].另一部分研究人员则试图通过释放结合水来达到相同的效果.污泥结合水占总水量的 30%以上,Zhai 等^[3]使用不同溶剂分离污泥颗粒的结合水.发现使用正己烷分离结合水时可以有效去除 O/N/S 等杂原子.而 Sun 等^[14]采用甲醇萃取污泥中的胞外聚合物,发现甲醇提供的羟基可以有效抑制水解反应,改善生物油品质,但生物油收率并没有明显提升.

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)能在 HTL 条件下提供氨基和卤素,促进酯交换反应和卤代反应.CTAB 是一种价格低廉、环境友好、耐酸碱、具有良好的渗透湿润乳化能力的阳离子表面活性剂,能够改变污泥表面的润湿性,降低污泥颗粒表面的亲水性,使团聚的污泥颗粒分散到溶液中^[17],并释放

出生物聚合物从而对污泥中的重金属进行吸附,降低溶液中重金属含量^[8].同时易与蛋白质和大多数酸性多聚糖以外的多聚糖形成复合物,可以有效分离粘多糖^[13].而(SCW)则由于介电常数的降低,拥有良好的萃取能力.

基于此,本文提出 CTAB-SCW 联合预处理后 HTL 制备生物油的过程.本文对分离表面水和间隙水对生物油收率的影响以及不同预处理对生物油成分的影响机理行了初步探索,以期望对后续污泥 HTL 制油研究提供数据与理论基础.

1 材料与方法

1.1 原料

实验用料是来自沈阳北部某污水处理厂的脱水污泥.取回污泥搅拌均匀后密封放在 4°C 冰柜中备用,并在两周内完成全部实验.实验药剂均为分析纯,主要包括:CTAB、甲醇、无水乙醇、丙酮、二氯甲烷.原污泥的工业分析与元素分析如表 1 所示.

表 1 污泥的工业分析与元素分析

Table 1 Proximate analysis and ultimate analysis of sewage sludge

工业分析(wt _{ar} %)				元素分析(wt _d %)				热值	
M	A	V	FC ^a	C	H	O ^b	N	S	(d,MJ/kg)
84.89	5.78	9.49	0.24	40.57	4.74	49.87	3.65	1.17	14.28
±0.53	±0.40	±0.42	±0.48	±0.33	±0.41	±0.38	±0.32	±0.14	±0.19

注:Ar:收到基; M:含水率;A:灰分;V:挥发分;d:干基. ^a FC=(100-M-A-V)×100%; ^b O=(100-C-H-N-S)×100%. ±: 标准偏差(n=3).

1.2 装置与流程

液化实验在 500mL 的高温高压反应釜^[23]中进行.首先称 70g 湿污泥并加入干基的 5%~20%的 CTAB,以 160r/min 搅拌 2h 后放入反应釜内.第二步是向反应釜加入 100mL 水和 100mL 甲醇,并将反应釜升温至 SCW 预处理所需温度(160~200°C),恒温 5~30min,搅拌速度设定为 100r/min.以上是预处理部分.第三步是将反应釜升温至 340°C,并恒温 40min.实验结束后,将反应釜冷却至室温.三步法污泥 HTL 制备生物油过程的操作流程如图 1 所示.

生物油及残渣的平均产率计算如下(3 次平行实验):

$$Y_{\text{bio-oil}} = m_{\text{bio-oil}} / m_{\text{WSS}} (100 - M_{\text{WSS}} - A_{\text{WSS}}) \times 100\% \quad (1)$$

$$Y_{\text{residue}} = m_{\text{residue}}(100 - M_{\text{residue}} - A_{\text{residue}}) / m_{\text{WSS}}(100 - M_{\text{WSS}} - A_{\text{WSS}}) \times 100\% \quad (2)$$

$$Y_{\text{gas}} = V_{\text{gas}} \times \rho_{\text{CO}_2} / m_{\text{WSS}}(100 - M_{\text{WSS}} - A_{\text{WSS}}) \times 100\% \quad (3)$$

$$Y_{\text{aqueous}} = 100\% - Y_{\text{bio-oil}} - Y_{\text{residue}} - Y_{\text{gas}} \quad (4)$$

式中: $Y_{\text{bio-oil}}$, Y_{residue} , Y_{gas} 和 Y_{aqueous} 分别对应生物油、残渣、气相产物和水相产物的产率(wt%)。 $m_{\text{bio-oil}}$, m_{residue} , m_{WSS} 分别对应生物油、残渣和污泥的质量(g)。 V_{gas} 代表体积,密度用 CO_2 近似估算^[24]。 M_{WSS} 和 A_{WSS} 分别是 WSS 的水分和灰分含量(wt%)。 M_{residue} 和 A_{residue} 分别是残渣的水分和灰分含量(wt%)。

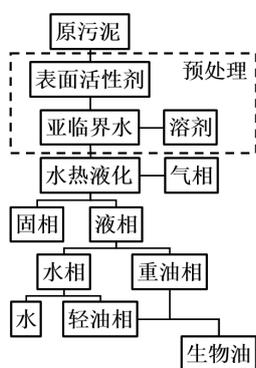


图1 水热液化产物分离步骤

Fig.1 HTL products separation procedure

1.3 原料及生物油分析

污泥原料采用工业分析仪(5E-MAG6600B, 中国),元素分析测定仪(A3000CHNS/O, 意大利)进行元素含量及成分分析。

采用扫描电镜(SEM, Ultra Plus, 德国)检测污泥经过不同预处理后的形貌变化。

采用傅里叶红外光谱(FT-IR, Nicolet iS50, Thermo Fisher Nicolet, 美国)分析 $4000\sim 500\text{cm}^{-1}$ 范围内生物油中的官能团。

采用气相色谱-质谱(GC-MS, Agilent 6890N/5973)分析生物油中化学成分。载气为氦气,分流比为 1/40 和 $20\text{mL}/\text{min}$ 。DB-1 色谱柱($30\text{mm}\times 0.25\text{mm}\times 0.25\mu\text{m}$)用于分离。温度设定为 50°C , 3min , 并以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率加热至 280°C , 恒温 15min 。扫描的质量范围为 $20\sim 500\text{amu}$, 电子电离(70eV)模式。进样量为 $1\mu\text{L}$ 。

采用TG分析仪(STA 449F3Jupiter thermogravimetric)分析生物油和固体残渣的热解行为。吹扫气体为氩

气(纯度 $> 99.999\%$),流速设定为 $20\text{mL}/\text{min}$ 。温度范围为 $40\sim 800^\circ\text{C}$,速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.4 EPS 分析

胞外聚合物(EPS)是在一定条件下由微生物分泌于体外的一些高分子聚合物,蛋白质、多糖、核酸是 EPS 的主要成分。在本研究中,使用考马斯亮蓝法测定蛋白质、苯酚-硫酸法测定多糖、光密度法测定核酸含量,其中核酸的提取采用 CTAB 法。

对 CTAB 处理前后的两个样品用离心法提取 EPS,分析其中的蛋白质、多糖和核酸。EPS 分为松散结合型胞外聚合物(LB-EPS)、紧密结合型胞外聚合物(TB-EPS)和外层溶解性胞外聚合物(SEPS)3 种,而这三种 EPS 在离心机转速大于 $12,000\text{r}/\text{min}$ 时都可被分离出来。因此,本文采用 $15,000\text{r}/\text{min}$, 30min 对污泥进行离心,提取 EPS。

2 结果与讨论

2.1 联合预处理对产物分布影响的分析

污泥 HTL 的产物分布如图 2 所示。实验的主要目的是尽可能提高生物油产量,由于生物油和其他项产物的产率总和为 $100\text{wt}\%$,所以提高生物油产率意味着减少其他 3 项产物的总量。

图 2a、b 显示了 SCW 停留时间和温度对油产率的影响。停留时间一定时,随着 SCW 温度的升高,固相和水相中的有机物逐渐向气相与油相中转移(固相减少 $2.38\text{wt}\%$,水相减少 $14.31\text{wt}\%$,油相增加 $6.66\text{wt}\%$,气相增加 $10.03\text{wt}\%$)。温度接近 180°C 时,气体产物迅速增加。当停留温度一定时,油相产物随着处理时间的增加而增加(油相增加 $6.25\text{wt}\%$)。停留时间超过 15min 后,停留时间对生物油收率几乎无影响,但气体产物显著增加(气相增加 $7.57\text{wt}\%$)。

在亚临界条件下,水可以作为酸性溶剂,因为 SCW 中 H_3O^+ 和 OH^- 离子浓度是常态水的 100 倍,并且活性更高。虽然单位体积的水中 H_3O^+ 和 OH^- 离子物质的量相同,但是由于 H_3O^+ 和 OH^- 离子浓度高,且更加活跃,所以还是可以显示出酸性溶剂的特点^[31]。使用 SCW 预处理时,细胞完全破裂,生物聚合物被复杂的热化学反应降解。在 $160\sim 200^\circ\text{C}$ 时酯化反应越来越剧烈。但体系中酯与水的质量比小于 1:10,所以温度甚至在未达到 200°C 时水解反应就开始加剧。SCW 温度升高后气体产物迅速增多,但油相产物

保持稳定.由于酯化反应可逆,处理时间大于 15min 后,反应达到动态平衡.蛋白质在高温下水解断链生成大量氨基酸,这会促进酯化反应的进行.

图 2c 显示了 CTAB 预处理对污泥转化率的影响.将污泥样品加热至 340℃,停留 40min.当 CTAB 添加量少于 5wt%时,水相中有机物迅速转移至油相与气相中(水相减少 16.85wt%,气相增加 9.59wt%).而随着 CTAB 继续添加,气相中有机质不断向油相和水相中转移(气相减少 10.08wt%,油相增加 6.09wt%,水相增加 5.50wt%).这表明,CTAB 可以先促进水相中有机物同时转移至油相与气相中,后促使气相中有机物转移至油相中.

当使用 CTAB 进行预处理时,表面活性剂会以 O/W 的形式脱除并分散细胞的生物聚合物.随着亲

水性含氧官能团被释放到水相中,污泥颗粒表面高度水合的生物膜基质随之被破坏.表面水被释放为自由水.而随着表面活性剂添加量的逐渐增大,细胞膜逐渐破裂,细胞开始凋亡.部分结合水被释放为自由水,使污泥被均匀分散在溶液中.这有利于生物油的生成.

CTAB-SCW 联合预处理同时具有 CTAB 和 SCW 预处理的特点.首先是表面活性剂将污泥颗粒均匀分散至溶液内,并破除细胞膜释放生物聚合物.其次,SCW 促进溶液中的酸发生酯化反应,降低生物油酸性.第三,表面活性剂与 SCW 共同作用抑制生物大分子断链成碳链很短的有机物^[29],促使水相与气相中有机质转变为生物油,最大限度提升生物油收率.

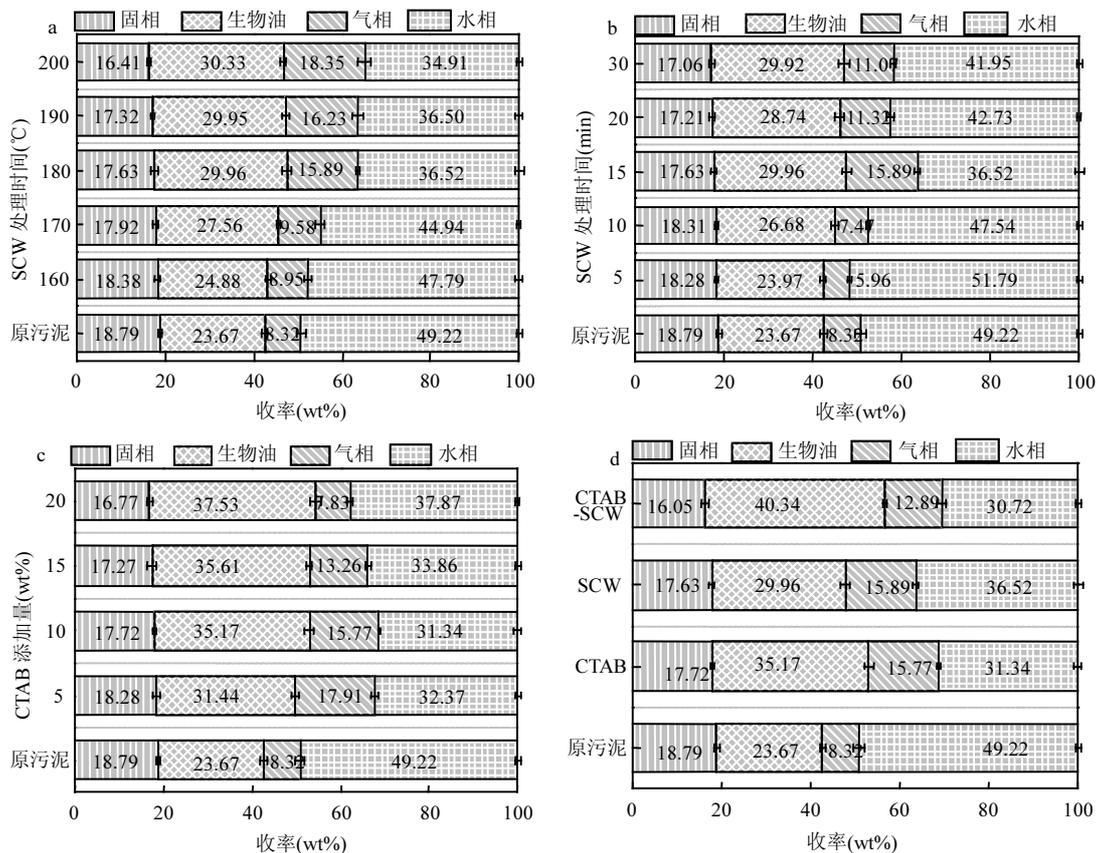


图 2 不同预处理条件对污泥产物收率影响

Fig.2 Effect of different pretreatment conditions on sludge productivity

2.2 EPS 的释放对生物油产率的影响

污泥中的 EPS 主要由蛋白质(50%~60%属于胞外聚合物),多糖和核酸构成.而 EPS 释放量越高说明污泥颗粒的表面水和结合水被释放的越彻底^[25-26].

所以对经过表面活性剂处理后污泥中的 EPS 含量变化进行测试,研究 EPS 的释放对生物油产率的影响,进而探究表面水与结合水的释放程度对生物油产率的影响.

根据不同固体颗粒表面的物理性质不同,污泥颗粒表面结构对水的影响随着彼此间距离的增大而减小^[25].而亲水性含氧官能团易与水分子形成氢键,在污泥表面形成高度水合的生物膜基质并阻碍污泥与溶剂之间充分混合,所以含氧官能团的含量和存在形式是影响污泥表面润湿性的最重要的原因^[26].添加的 CTAB 会附着在污泥表面,有效降低固液之间的界面张力,增强污泥颗粒表面的疏水性.同时 CTAB 是通过与污泥表面的羧基和羟基等极性亲水基团作用来改变污泥表面的润湿性,同时释放 EPS^[27].

分离出的 EPS 中可溶性蛋白质含量变化如图 3a 所示,当 CTAB 添加量在 0~10%TSS 之间时,TB 层、LB 层和 SEPS 层蛋白质含量分别提高了 73.69%、118.73%和 135.65%;继续添加 CTAB,SEPS 层蛋白质仅增加 2.22mg/g,而 TB 层和 LB 层蛋白质

几乎不再溶出.蛋白质分子的特性与胶体的双电层结构相类似,随着 CTAB 的添加,污泥中的极性亲水基团数量下降,所以蛋白质含量随之上升^[27].

分离出的 EPS 中可溶性多糖含量变化如图 3b 所示,多糖与蛋白质含量变化趋势类似,当 CTAB 添加量在 0~10%TSS 之间时,TB 层、LB 层和 SEPS 层多糖含量分别提高了 92.89%、141.39%和 254.17%;上清液中的总多糖在 CTAB 添加量大于 10%TSS 的时候趋于稳定,但 SEPS 层中多糖含量还是略有提升的(提升 8.14%),所以 SEPS 层受 CTAB 影响程度较大.多糖中含有大量亲水性含氧官能团,对污泥表面水的结合能力很强,会在污泥表面形成一层高度水合的生物膜基质.随着 CTAB 的添加,EPS 中多糖大量溶出,污泥颗粒与助溶剂甲醇之间接触更加充分,可以使反应进行的更加彻底^[25].

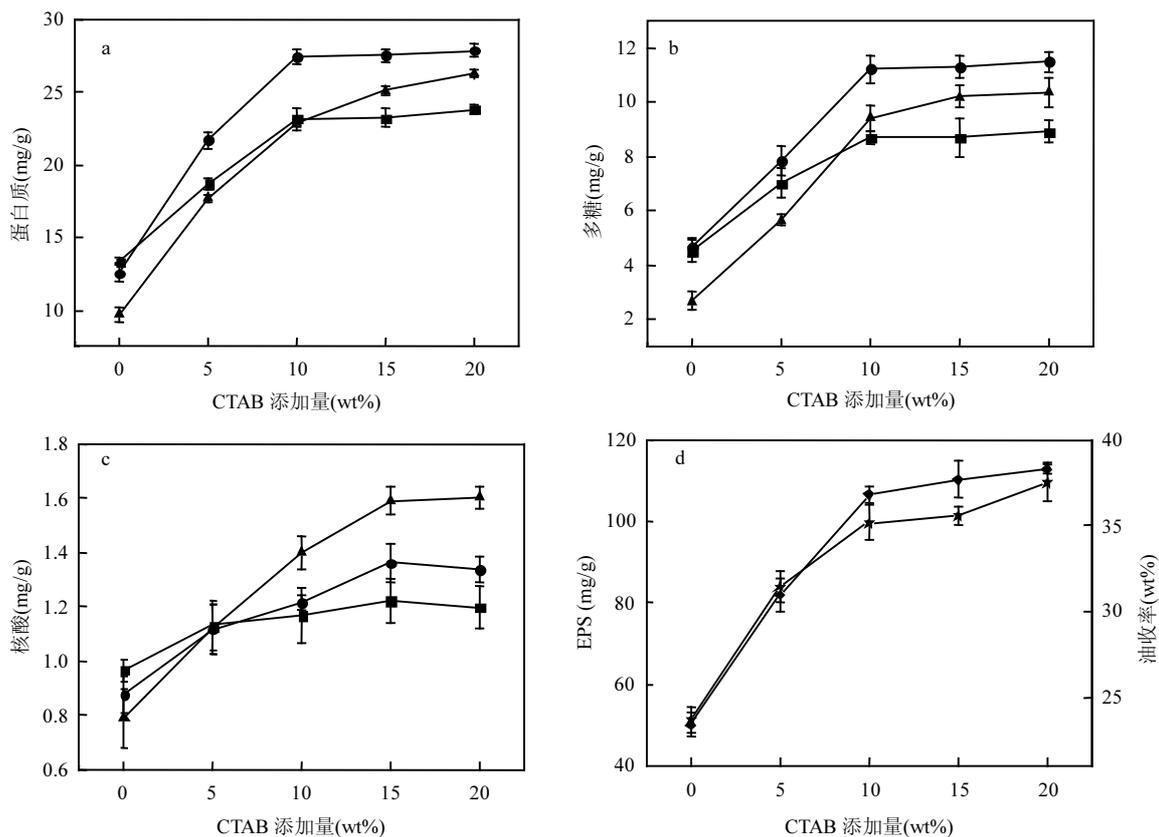


图 3 CTAB 添加量对污泥 EPS 组分及含量影响

Fig.3 Effect of CTAB addition on the composition and content of EPS in sludge

■ TB-EPS ● LB-EPS ▲ SEPS ◆ EPS ★ 油收率

分离出的 EPS 中可溶性核酸含量变化如图 3c 所示,当 CTAB 添加量低于 10%TSS 时,TB 层、LB 层和 SEPS 层核酸含量分别提高了 21.01%、38.65%

和 77.57%;与蛋白质和多糖相比,核酸含量提高量相对较小,原因是 EPS 中核酸是主要来自细胞的凋亡,所以含量较低.且 CTAB 添加量较少时细胞膜未被

破坏,所以没有更多核酸释放到溶液中^[26].随着 CTAB 量的继续增加,TB 层和 LB 层的核酸含量先增速放缓(分别上升 3.18%和 8.86%),后略有下降(分别下降 1.96%和 1.76%),而 SEPS 层中核酸含量则仍然告诉增长(上升 25.31%),但核酸总量则是先上升(从 2.63mg/g 上升至 4.18mg/g)后下降(从 4.18mg/g 下降至 4.14mg/g).这是由于 CTAB 处理温度较低,对细胞膜的破坏较少,所以核酸的释放量较少.处理时使用的是机械搅拌器,对核酸起机械切割的作用,可能导致核酸提取不完全,且核酸极易被分解,因此最后核酸总量略有下降(下降 0.86%).

结合不同添加量的 CTAB 对 EPS 溶出率和生物油产率的变化曲线可知,随着 CTAB 添加量的逐渐增大,生物油产率和 EPS 溶出率变化趋势相似,由折现的斜率也可以看出增加率由快而慢,结合两者分析,可以认为污泥细胞表面的 EPS 被分离的越彻底,污泥颗粒与助溶剂接触的越充分,生物油产率越

高.由此可以得出,污泥颗粒的表面水和间隙水对生物油的生产起抑制作用.

2.3 联合预处理对污泥表面形态的影响

为验证经表面活性剂和 SCW 处理后污泥的表面形态变化,研究了污泥的 SEM 图像,如图 4 所示.由图可见,不同的预处理对污泥表面形态的改变非常显著.在原污泥表面发现大量且连续的絮状物,但使用 CTAB 处理后絮状物明显减少.这说明污泥表面的 EPS 被释放进溶液中,与 2.2 中 EPS 分析结果一致.

如图 4b 所示,使用 SCW 处理后污泥表面形态非常粗糙,与原污泥明显不同.这有可能与酯化、水解和缩聚反应在 180 °C 时反应加剧有关,这些反应的产物会沉积在污泥颗粒表面.同时,SCW 处理后细胞破裂会导致更多的生物聚合物被释放进黏液层中,促进了酯化等反应的进行,这也解释了为什么能看到大块但不连续的絮状物.

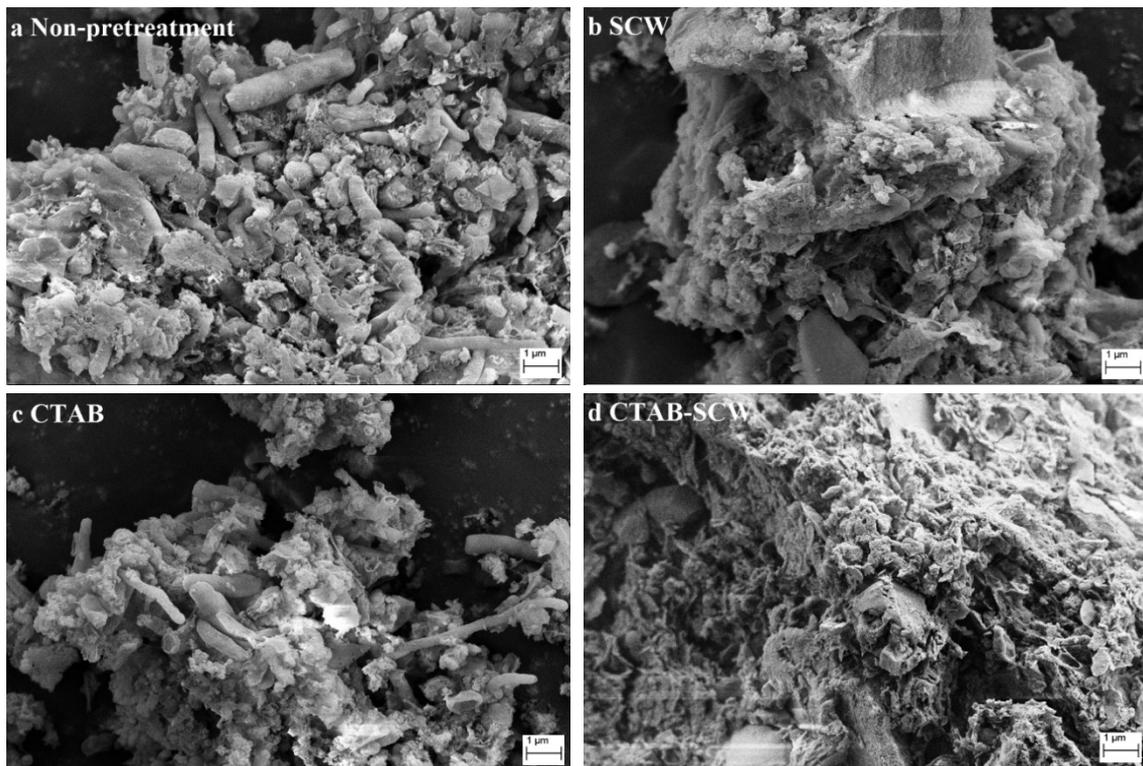


图 4 CTAB 预处理前后污泥的 SEM 图像($\times 20000$)

Fig.4 The SEM of sewage sludge before and after pretreated by CTAB ($\times 20000$)

图 4c 所示的是使用 CTAB 预处理后污泥的 SEM 图像,污泥经过 CTAB 处理后球状颗粒几乎消失,棒状颗粒明显减少,污泥表面更为破碎且呈现出网状的结构.同时絮状物明显减少,污泥颗粒被充分

暴露出来.主要原因是经过表面活性剂处理后,生物聚合物以 O/W(水包油)的形式悬浮在水相中.在制备 SEM 样品时要经过离心,所以样品中几乎不含生物聚合物,导致污泥比阻下降,絮状物大幅减少.这也

验证了表面活性剂在促进湿污泥溶出 EPS 的同时释放出颗粒的表面水.污泥颗粒间的表面水消失,会使污泥颗粒与溶剂之间混合更加充分,有利于酯化反应和水解反应的进行.

使用 CTAB-SCW 联合预处理后污泥的 SEM 图像如图 4d 所示,由于表面活性剂中携带的卤素促进了脱羧反应,使得污泥结构更加稳定.这些反应有利于形成类煤产物,对污泥水热制备生物油起到促进作用.同时,细小的孔道结构会促进污泥与溶剂之间充分混合^[17],有利于酯交换等反应的进行,可以提升生物油产率及提高生物油品质.

2.4 联合预处理对生物油理化性质的影响

2.4.1 联合预处理对生物油中官能团分布的影响

如图 5 所示,生物油的四个 FT-IR 光谱具有相似的峰值分配,说明生物油含有相同的官能团.3500~3200 cm^{-1} 之间宽的吸收峰是属于分子间氢键 O—H 的伸缩振动^[5].1300~1000 cm^{-1} 是属于 C—O 的伸缩振动.由于芳环上 C—H 伸缩振动带 3100~3000 cm^{-1} 和 C=C 骨架振动带 1600~1450 cm^{-1} 区域的吸收峰低^[24],所以 1300~1000 cm^{-1} 区域的吸收峰主要代表的是脂肪醚和醇类物质^[21].769~659 cm^{-1} 之间尖锐的吸收峰是属于 O—H 的面外弯曲^[6].这表明醇和酚类化合物主要是表面活性剂添加后产生的.而污泥用不同表面活性剂处理后,生物油中醇和酚的种类也不一样.使用 CTAB 处理污泥后,生物油在指纹区存在 O—H 的面外弯曲峰,说明存在大量的分子缔合.而污泥经过 CTAB-SCW 联合预处理后,生物油中指纹区吸收峰消失.这表明缔合分子之间的氢键被破坏.但 O—H 的伸缩振动加强说明醇含量上升.

2960~2870 cm^{-1} 和 2930~2850 cm^{-1} 区间内的吸收峰分别对应的是—CH₃ 和—CH₂—中 C—H 的伸缩振动^[23].而 C—H 的弯曲振动则在 1465~1340 cm^{-1} 被表达^[24].这些都表明了生物油中脂肪族化合物含量较多.

1750~1635 cm^{-1} 区域中的吸收峰表明了醛、酮、羧酸和酯类物质(不包括甲酸酯)中 C=O 的伸缩振动^[5].而 1210~1163 cm^{-1} 区域吸收峰的变化,代表着 C=O 双键在生物油中含量的减少.结合 O—H 含量增多的情况,说明经过 SCW 预处理,生物油中羧酸和酯类物质转化为醇类或醚类.

当使用表面活性剂与 SCW 联合预处理时, O—H 伸缩峰增加而 C=O 伸缩峰减少表明醇类物质增加,羧酸类物质与酯类物质减少.这说明使用联合预处理时同时促进了酯化反应和碱性条件下的水解反应.

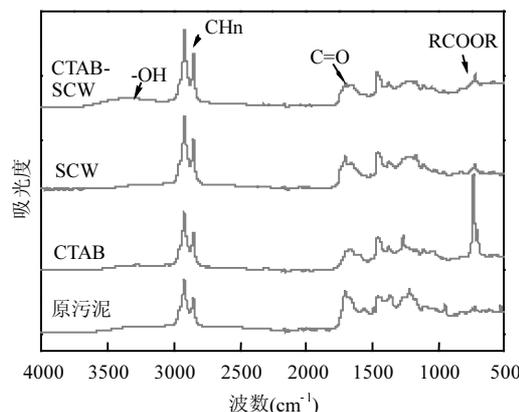


图 5 不同预处理后生物油的 FT-IR 光谱

Fig.5 FT-IR spectra of the bio-oils obtained from different pretreated

2.4.2 联合预处理对生物油成分变化的影响 预处理不仅影响污泥转化率和产物产率,而且还影响生物油的成分分布.通过 GC-MS 分析了无预处理、CTAB、SCW 和 CTAB-SCW 联合预处理四种条件下分别获得的生物油.图 6 显示了基于 GC-MS 分析的生物油的组成分类,图 7 显示酯、酸、醇和醚之间的含量分布关系.

在 4 种预处理条件下,生物油的组分主要为醇类、烷烃、酯类、酸类、酚类、醛类、酮类、酚类、碳水化合物和含氮化合物等.酸类(33.67%)和酯类(38.11%)是无预处理条件下生物油的主要成分,而酸(20.18%)、酯(30.84%)和醇(23.72%)是在 CTAB 预处理条件下得到的生物油的主要成分,当只用 SCW 预处理时生物油中的酸类和酯类分别上升至 35.09%和 46.92%,用 CTAB 与 SCW 联合预处理条件下的生物油主要成分发生改变,变成了酸(21.13%)、酯(22.13%)和醇(27.11%).

由无预处理、CTAB 预处理、SCW 预处理和 CTAB-SCW 联合预处理条件下 HTL 得到的生物油分别含有种 49 种、42 种、44 种和 43 种化合物.来自 HTL 的生物油含有化合物种类较少但多于 24 种时,产品品质更高.

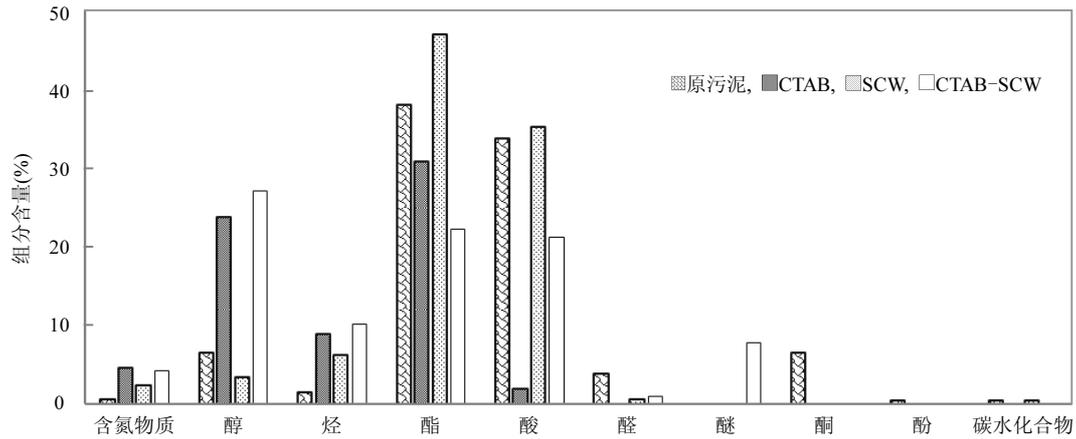


图6 从不同预处理条件下得到的生物油成分

Fig.6 Classification of the bio-oils obtained from different pretreated

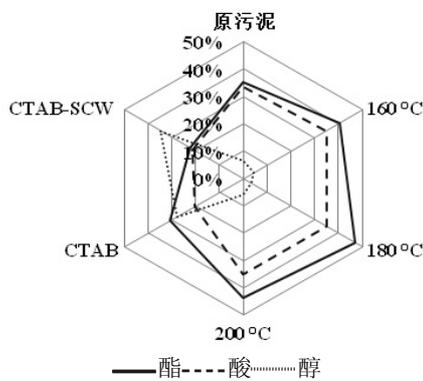


图7 不同预处理条件对污泥产物分布影响

Fig.7 Effect of Different Pretreatment Conditions on Sludge Product Distribution

在无预处理工艺中,硬脂酸和棕榈酸甲酯含量最多,占总面积的13.21%和12.68%。在CTAB预处理工艺中十八醇含量最高,占总面积的18.24%,这是应为酯在CTAB提供的碱性环境下水解,生成的酸被中和,所以醇含量上升。在SCW预处理工艺中,花生酸和棕榈酸甲酯含量最多,分别占总面积的23.48%和14.43%,这是由于细胞内FFA被释放的同时蛋白质水解为氨基酸,同时酸与醇发生了酯化反应。在CTAB-SCW联合预处理工艺中,十八醇和硬脂酸含量最多,分别占总面积的16.41%和14.92%,这是由于酯与酸发生了水解反应,同时FFA和氨基酸没有完全反应。因为酸含量的下降会提高生物油的品质,经过分析,使用CTAB-SCW联合预处理工艺时,生物油中酸的含量最低,为21.13%。相比SCW预处理工艺生物油中酸含量35.09%和无预处理工艺中酸含量33.67%,酸产量分别下降了39.78%和37.24%。

通过分析,发现经过预处理后生物油中酮的含量

由6.49%降低至0。这是由于酮在高温酸性条件下会与水反应生成醇,而SCW溶液中大量的FFA和氨基酸满足了高温酸性条件,所以酮与水反应生成醇。又因为醇在SCW条件下会发生酯化反应,所以SCW工艺生成的生物油中醇含量很低而酯含量上升。但CTAB-SCW联合预处理工艺中酯的水解反应被加强,所以生物油中酯的含量下降,而醇的含量上升。

醚的主要合成方式为醇脱水和威廉姆逊法。其中醇水解是在酸性条件下脱水成醚,威廉姆逊法是在碱性条件下醇与带离去基团的烃类分子反应生成醚。在亚临界条件下,水可以作为酸碱性溶剂,所以满足两种醚的产生方式,大量的醇反应成醚(7.68%)。

2.4.3 联合预处理对生物油热失重的影响 为定性判断生物油中分子量大小对生物油进行热失重(TG)分析^[28],并与GC-MS分析结果相互印证。图8为污泥经不同预处理后在340°C下恒温40min获得的TG分析曲线。生物油在氩气气氛中从30°C加热到800°C。在无预处理、CTAB、SCW和CTAB-SCW中得到的残留物分别为2.53%、13.90%、4.90%和0.13%。不同预处理对生物油热稳定性影响很显著。

无预处理时生物油的重量损失始于175°C,在305°C达到峰值,并在501°C结束。对于CTAB预处理后获得的生物油,重量损失开始于90°C,在256°C达到峰值,并在515°C结束。开始重量损失的温度与峰值到达温度均低于无预处理时的生物油,说明获得的生物油分子量比无预处理时的生物油低。而在CTAB-SCW联合预处理后获得的生物油,重量损失开始于80°C,在390°C达到峰值,并在511°C结束。与无预处理相比,CTAB-SCW后获得的生物油重量损失的开始

温度较低,但重量损失较为缓慢,在 285℃时重量损失持平.CTAB-SCW 的生物油重量损失峰值和结束温度均高于无预处理,说明生物油分子量相对较高。

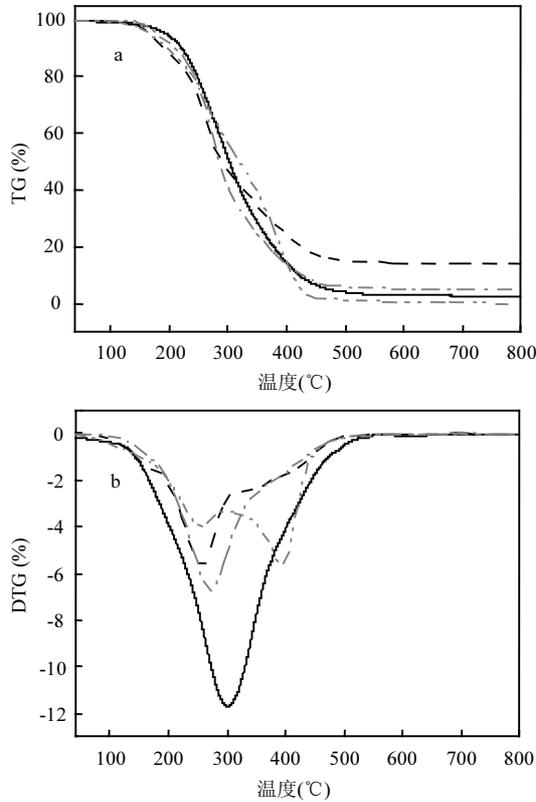


图 8 生物油的 TG 和 DTG 分析

Fig.8 TG and DTG analysis of bio-oil

—无预处理,---CTAB,---SCW,....CTAB-SCW

生物油沸点是判断生物油中分子量大小的重要依据.如表 2 所示,不同方式的预处理对生物油的沸点分布范围有极大的影响.当在不高于 400℃的条件下,使用表面活性剂处理后得到的生物油含量较低,约占 75%,低于无预处理(85.5%)、SCW(86.26%)

和 CTAB-SCW(85.00%).研究表明,使用表面活性剂与 SCW 联合预处理有助于生成高分子量化合物并可以进一步提高生物油的热值^[29].

表 2 预处理后生物油的馏出物范围百分比(%)

Table 2 Percentage of distillate range of bio-oil after pretreatment (%)

馏程(°C)	预处理方式			
	原污泥	CTAB	SCW	CTAB-SCW
40~100	0.95	0.31	0.10	0.75
100~200	4.74	11.39	8.18	10.08
200~300	42.76	41.32	50.22	31.97
300~400	37.05	22.81	27.76	40.48
400~500	10.34	9.07	7.84	12.13
500~600	1.00	0.75	0.64	0.77
600~800	0.63	0.45	0.36	0.48
>800	2.53	13.90	4.90	0.15

2.4.4 联合预处理对生物油中元素分布及热值变化的影响 由表 3 所示生物油的元素分析可知,经过预处理后得到的生物油中碳含量更多,而氮、氧含量更少.这是由于污泥结合水在预处理过程中被脱除,大分子有机质被表面活性剂均匀的释放到溶剂中以 O/W 的形式存在.而 SCW 使得取代和聚合反应更易发生.虽然加入 CTAB 会引入一部分氨基,但也会使蛋白质水解更加充分,更容易发生脱氨基反应,从而降低了生物油中氮的含量。

此外,发现不同预处理后生物油的热值顺序为 CTAB-SCW>CTAB>SCW>无预处理.因此,不同预处理可以不同程度地促进可燃性碳氢化合物富集在生物油中.虽然 CTAB-SCW 预处理后生物油中有机物分子量降低,但由于 O/N/S 含量降低,生物油热值反而升高。

表 3 生物油的元素分析

Table 3 Ultimate analysis of Bio-oil

样品	C (wt%)	H (wt%)	N (wt%)	S (wt%)	O ^a (wt%)	热值(MJ/kg)
原污泥	70.71±0.28	10.09±0.21	6.05±0.34	1.29±0.19	12.87±0.20	32.18±0.33
SCW	74.81±0.17	10.65±0.29	2.92±0.32	1.20±0.35	10.43±0.22	33.53±0.28
CTAB	75.16±0.25	10.40±0.14	3.00±0.11	1.10±0.28	10.35±0.48	35.29±0.46
CTAB-SCW	74.89±0.35	10.49±0.44	3.28±0.22	1.04±0.09	10.30±0.33	35.35±0.52

注:^aO=(100-C-H-N-S)×100%. ±: 标准偏差(n=3).

2.5 联合预处理对固体残渣的理化性质影响

2.5.1 污泥残渣的元素分析、工业分析与热值 对

经过不同预处理后再在 340℃,40min 条件下 HTL 获得的污泥固体残渣进行分析.表 4 中显示了工业分

析,元素分析和热值分析的结果.在 4 种不同的固体残渣中,无预处理中的灰分含量最低($75.23\pm 0.53\%$),固定碳和挥发分总含量最高(23.68%).这表明预处理可以促进污泥中有机物向液相或气相转变.无预处理固体残渣中 C($17.86\pm 0.33\text{wt}\%$)和 H($11.54\pm 0.12\text{wt}\%$)含量在 4 种固体残渣中含量最高,说明经过

预处理后生物油中烃类物质增加,这与 GC-MS 分析结果一致.同时无预处理固体残渣中 N($1.09\pm 0.08\%$)含量最低,与生物油中 N 含量最高的结果一致.污泥经过预处理后固体残渣热值显著降低,这可能是由于固相中残留的有机物含量较少导致,与生物油热值提高的结果互相支撑.

表 4 污泥的工业分析、元素分析和热值

Table 4 Ultimate analysis, elemental analysis and calorific value of sludge

样品	工业分析(wt _d %)				元素分析(wt _d %)				热值 (d, MJ/kg)
	M	A	V	FC ^a	C	H	N	S	
原污泥	1.09 ±0.07	75.23 ±0.53	15.94 ±0.28	7.74 ±0.21	17.86 ±0.33	1.54 ±0.12	1.09 ±0.08	1.92 ±0.12	6.81 ±0.28
SCW	1.34 ±0.23	80.50 ±0.21	12.50 ±0.25	5.66 ±0.15	16.29 ±0.12	1.10 ±0.02	2.53 ±0.09	1.60 ±0.13	6.28 ±0.26
CTAB	1.47 ±0.55	81.85 ±0.34	9.17 ±0.14	7.51 ±0.37	11.10 ±0.25	0.96 ±0.13	2.43 ±0.01	1.63 ±0.02	4.03 ±0.18
CTAB-SCW	1.39 ±0.13	80.11 ±0.20	12.74 ±0.44	5.76 ±0.18	16.47 ±0.51	1.16 ±0.47	3.78 ±0.14	1.26 ±0.42	6.23 ±0.12

注:d: dry basis. ^a FC=(100-M-A-V) × 100%; ±: 标准偏差(n=3).

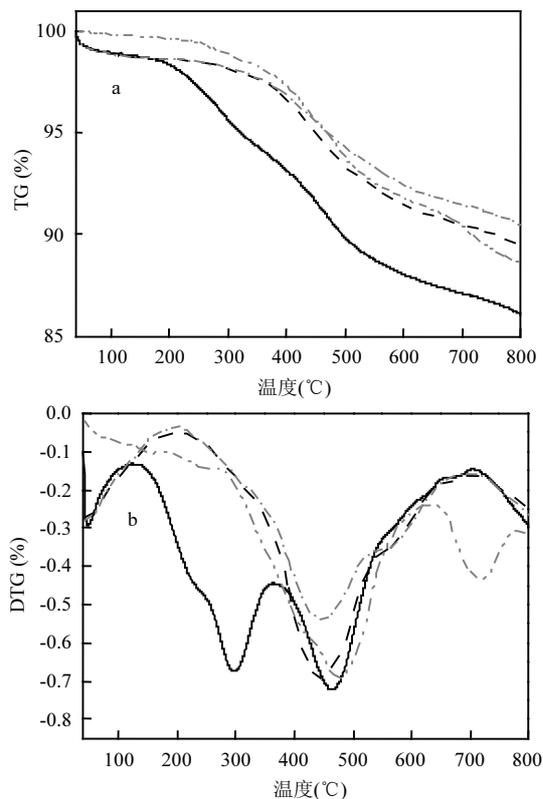


图 9 固体残渣的 TG 和 DTG 分析

Fig.9 TGand DTG analysis of solid residue

— 无预处理,--- CTAB,--- SCW,--- CTAB-SCW

2.5.2 联合预处理对污泥残渣热失重影响的分析 一般认为,机物含量越高固体残渣的热稳定性

就越差^[23].为考察固体残渣中有机物含量,对固体残渣进行 TG 分析.无预处理条件下固体残渣的重量损失最高($13.90\text{wt}\%$).而预处理后污泥残渣的重量损失明显减少,这与生物油收率提升和灰分含量减少互相印证.与无预处理相比,SCW 预处理最高可以降低 31.51%的重量损失.结合前面的分析发现预处理对固体残渣中的成分分布有明显的影响.从图中可将 TG 曲线分成三部分.第一部分主要是水的蒸发分子量较低的物质分解^[20].第二部分主要是大部分有机物的分解以及挥发分的析出^[36].无预处理,CTAB,SCW 和 CTAB-SCW 残渣中的重量损失分别为 13.90%,13.13%,9.52%,11.44%.因此,无预处理时固体残渣中未转化的有机质最多.第三部分的主要是无机矿物和大分子有机物的分解^[2].预处理后固体残留物的重量损失差异较小,同时固体残渣初始温度均有提高,认为固体残渣的热稳定性得到有效的提高,这说明污泥中的有机物更多的转移到非固相中.

3 结论

3.1 释放污泥细胞表面的 EPS 对生物油的生产起到促进作用,产率最高可达 40.34%.

3.2 SCW 预处理可促进酯化反应和脱氨基反应,提

升 23.11% 的酯含量并使氮元素含量从 6.05% 降低至 2.92%。

3.3 SCW 处理后,污泥固体残渣的热稳定性得到改善,更多的有机物转向非固相转移。

3.4 CTAB 预处理可以破坏 EPS 形成的高度水合的生物膜基质,并促进卤代反应和酰卤的生成。

3.5 CTAB-SCW 联合预处理则可以促进 Saytzeff 消除反应的进行,使生物油中富集可燃性碳氢化合物,将热值提高 3.17MJ/kg。

参考文献:

- [1] Seggiani M, Vitolo S, Puccini M, et al. Cogasification of sewage sludge in an updraft gasifier [J]. *Fuel*, 2012,93(1):486–491.
- [2] Melero J, Vasiliadu R, Vasiliadu I, et al. Municipal sewage sludge to biodiesel by simultaneous extraction and conversion of lipids [J]. *Energy Conversion and Management*, 2015,103:111–118.
- [3] Wu L, Higashimori A, Qin Y, et al. Comparison of hyper-thermophilic-mesophilic two-stage with single-stage mesophilic anaerobic digestion of waste activated sludge: Process performance and microbial community analysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016,290:290–301.
- [4] 桂青山,徐 闯,王泽茜. CaO₂ 投加量及投加方式对剩余污泥厌氧发酵产生短链脂肪酸的影响. [J]. *中国环境科学*, 2018,38(5):1785–1791.
Gui X, Xu C, Wang Q, Effects of the dosage and dosing methods of CaO₂ on the production of short-chain fatty acids produced during anaerobic fermentation of waste activated sludge. *China Environmental Science*, 2018,38(5):1785–1791.
- [5] Peng C, Zhai Y, Zhu Y, et al. Investigation of the structure and reaction pathway of char obtained from sewage sludge with biomass wastes, using hydrothermal treatment [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 166:114–123.
- [6] Lee A, Bennett J, Manayil J, et al. Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014,43:7887–916.
- [7] Wang Y, Dea S, Yan N, Rational control of nano-scale metal-catalysts for biomass conversion. *Chemical Communications*. 2016,52:6210–6224.
- [8] 王经臣,杨璐宁,徐期勇. 市政污泥热解过程颗粒物中重金属分布. [J]. *中国环境科学*, 2018,38(10):3781–3787.
Wang J, Yang L, Xu Q, Study on heavy metals in particulate matter of municipal sewage sludge pyrolysis. *China Environmental Science*, 2018,38(10):3781–3787.
- [9] Christopher L, Clark J, Kraus G, Integrated forest biorefineries: Challenges and opportunities (Royal Society of Chemistry, London [R] 2012).
- [10] Zhai Y, Chen H, Xu B, et al. Influence of sewage sludge-based activated carbon and temperature on the liquefaction of sewage sludge: yield and composition of bio-oil, immobilization and risk assessment of heavy metals [J]. *Bioresource Technology*, 2014,159:72–79.
- [11] Wu S, Liu F, Huang S, et al. Direct n-hexane extraction of wet sewage sludge at thermal and pressurized conditions: A preliminary investigation on its process and product characteristics [J]. *Fuel Processing Technology*, 2017,156:90–97.
- [12] Zhang L, Liu Y, A novel method for harmLess disposal and resource reutilization of steel wire rope sludges. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016,23:1–9.
- [13] Li G, Wang Z, Zhao R, Research Progress of Oil Making from Sewage Sludge by Direct Thermochemistry Liquefaction Technology [J]. *Journal of Tianjin University of Science & Technology*, 2009,24:74–78.
- [14] Sun Y, Sun Z, Zhang J, Transformation regularity of nitrogen in aqueous product derived from hydrothermal liquefaction of sewage sludge in subcritical water [J]. *Environmental Science*, 2015,36:2210–2215.
- [15] Mariusz czuk, Wojciech Kostowski, Marcin Karas, Applying waste heat recovery system in a sewage sludge dryer—a technical and economic optimization [J]. *Energ. Convers. Manage*, 2016,125:121–132.
- [16] 杨 敏,陈德珍,戴晓虎. 污泥热解液与牛粪混合厌氧消化特性研究. *中国环境科学*, 2018,38(2):634–642 181(2016):905–915.
Yang M, Chen D, DAI X, Anaerobic co-digestion of the sewage sludge pyrolysis liquids and cow dung under thermophilic condition. *China Environmental Science*, 2018,38(2):634–642.
- [17] Wang L, Li A, Chang Y, Relationship between enhanced dewaterability and structural properties of hydrothermal sludge after hydrothermal treatment of excess sludge [J]. *Water Research*, 2017,112:72–82.
- [18] Amini Z, Ilham Z, Ong H, et al. State of the art and prospective of lipase-catalyzed transesterification reaction for biodiesel production [J]. *Energy Conversion and Management*. 2017,141:339–353.
- [19] Qian L, Wang S, Savage P, Hydrothermal liquefaction of sewage sludge under isothermal and fast conditions [J]. *Bioresource Technology* 2017,232:27–34.
- [20] Borges M, Dlza L, Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review [J]. *Renew Sustain Energy Rev*2012,16:2839–49.
- [21] Lopez B, Cerdan L, Medina A, et al. Production of biodiesel from vegetable oil and microalgae by fatty acid extraction and enzymatic esterification [J]. *J. Biosci. Bioeng.*, 2015,119:706–11.
- [22] Gog A, Roman M, Rosa M, et al. Biodiesel production using enzymatic transesterification—current state and perspectives [J]. *Renewable Energy*, 2012,39:10–6.
- [23] Yang T, Liu X, Li R, et al. Liquefaction of rice stalk in sub- and supercritical supercritical ethanol [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2019,144:28–38.
- [24] Li R, Ma Z, Yang T, et al. Hydrothermal liquefaction of sewage sludge to produce bio-oil: Effect of copretreatment with subcritical water and mixed surfactants [J]. *J. Supercritical Fluids*, 2018,138:115–123.
- [25] Zhou Y, Zhang J, Zhang Z, et al. Enhanced performance of short-time aerobic digestion for waste activated sludge under the presence of cocoamidopropyl betaine [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017,320: 494–500.
- [26] Zhou Y, Zhang Z, Zhang J, et al. Understanding key constituents and feature of the biopolymer in activated sludge responsible for binding heavy metals [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016,304:527–532.
- [27] Miyake M. Recent progress of the characterization of oppositely charged polymer/ surfactant complex in dilution deposition system [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2017,239:146–157.
- [28] Wang Y, Chen G, Li Y, et al. Experimental study of the bio-oil production from sewage sludge by supercritical conversion process [J]. *Waste Management*, 2015,33:2408–2415.
- [29] Zhou D, Zhang S, Fu H, et al. Liquefaction of macroalgae enteromorpha prolifera in sub-supercritical alcohols: Direct production of ester compounds [J]. *Energy & Fuels*, 2012,26:2342–2351.

作者简介: 杨天华(1974-),女,吉林省吉林市人,教授,博士,主要从事生物质能清洁高效利用. 发表论文 100 余篇。