

城市污泥与煤混合热解特性及动力学分析

常风民^{1,2} 王启宝¹ 王凯军^{2*}

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083;
2. 清华大学环境学院环境模拟与污染控制国家重点联合实验室,北京 100084)

摘要 为了污泥与煤混合热解的实验研究及工程化应用提供初步的数据及理论支持,利用热重分析仪讨论了污泥与煤混合热解的主要影响因素(加热速率、热解终温及混合比例)以及动力学参数。结果表明:加热速率对污泥热解影响较小;混合物热解终温与煤的热解终温基本一致;煤在污泥(干基)中的添加比例小于50%有利于挥发分的产出;通过热解特性及动力学参数分析,得出混合物比单一物料更易分解,且两者存在一定的协同效应;建立了污泥与煤不同混合比例在有机质主要热解区间内的经验动力学方程,经具体混合比例验证,经验动力学方程推导出的动力学参数及TG曲线与实际实验结果吻合较好。

关键词 污泥 煤 共热解 动力学 经验方程

中图分类号 X705 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2015)05-2412-07

Thermogravimetric characteristics and kinetic analysis of co-pyrolysis of sewage sludge and coal

Chang Fengmin^{1,2} Wang Qibao¹ Wang Kaijun²

(1. Department of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China;
2. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Co-pyrolysis of sewage sludge and coal was investigated using a thermogravimetric analyser, in terms of its thermogravimetric characteristics and kinetic parameters. The results showed that the heating rate had little influence on sewage sludge pyrolysis. The final temperature of sludge/coal co-pyrolysis should coincide with coal. It was also found that less than 50% coal addition could increase the yield of volatile components. The mixture of sewage sludge and coal was decomposed more easily than single substance and an obvious synergistic effect was observed during the sludge/coal co-pyrolysis. Besides, empirical kinetic equations for sludge/coal co-pyrolysis with different mixture ratios were established and verified at main pyrolysis temperature regions. A reasonable fit to the experimental data was obtained for both kinetic parameters and TG curves. Results from this comprehensive investigation will provide theoretical support for further research and engineering application of sludge/coal co-pyrolysis in the future.

Key words sewage sludge; coal; co-pyrolysis; kinetic; empirical equation

随着城镇污水处理率的提高,污泥产量也急剧增加。而目前我国污泥处理处置仍以浓缩-脱水-填埋或农用这种单一模式为主^[1],截止2010年,我国61%的污泥采用填埋处理,10.4%用于制肥,4.9%用于建材,9.8%为焚烧处理,11.8%为其他处置方式^[2]。污泥中的有机质和营养组分也逐年提高,各国已对污泥的认识已从废弃物转变为资源物,开发新型污泥处理技术,实现污泥资源化利用已成为国际上污泥处理处置的研究重点^[3]。

污泥热解技术是指在无氧或低于氧气量的条件下,利用温度驱动力使污泥中有机质转化为能源化的热解油、可燃气以及具有多用途的生物碳^[4]。但

脱水污泥含水率高(含水率80%),且目前污泥中的有机质含量低,导致污泥单独热解所产出能量还不足以满足自身干燥和热解自身所需的能量。而我国是一个富煤少油少气的国家,煤炭的主要利用方式为直接燃烧,导致煤炭资源利用效率较低和严重的环境污染,为了满足污泥热解自身能源不足和减少环境污染。通过城市污泥与煤进行混合热解的方

基金项目:国家“水体污染控制与治理”科技重大专项(2012ZX07205-002)

收稿日期:2014-03-27;修订日期:2014-05-05

作者简介:常风民(1974—),男,博士研究生,主要从事固废资源化和污水处理方面研究工作。E-mail:changfm123@126.com

* 通讯联系人, E-mail:wkj@tsinghua.edu.cn

式,提高挥发性产物的产量或热值,改善固相热解炭的应用特性,解决污泥干化+热解过程中的能量不能自给问题,同时也开拓了一种高效、洁净的煤炭利用方式。

本实验主要通过热重分析仪初步探讨了污泥升温速率、污泥与煤混合热解终温以及混合比例等运行条件对混合物共热解特性的影响,通过动力学参数讨论了两者协同效应,建立了污泥与煤不同混合比例在不同温度阶段的动力学经验方程,为污泥与

煤混合热解的实验研究及污泥热解工程化应用提供初步数据和理论支持。

1 材料及方法

1.1 实验材料

污泥样品取自北京某污水处理厂干化污泥,煤样取自银川某煤厂。样品首先采用离心碾磨机进行粉碎研磨,然后用筛网进行筛分,得到120目以上的干基样品。其工业分析与元素分析如表1所示。

表1 样品的工业分析与元素分析

Table 1 Primary analysis and ultimate analysis of samples

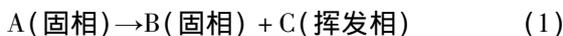
试样	工业分析(%)				元素分析(%)					热值(MJ/kg)
	M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}	C	H	O	N	S	
污泥	5.54	28.22	61.20	5.04	38.02	4.97	16.56	5.75	0.94	14.83
煤	8.08	8.98	31.79	51.19	68.10	2.77	10.76	0.79	0.52	23.18

1.2 实验仪器及方法

采用瑞士梅特勒-托利多生产的TGA/DSC 1 STARe热重分析仪对上述污泥和煤及其混合物进行热解特性研究,物料选取10 mg左右装载在70 μL的铝制坩埚内,选用流量为15 mL/min的氮气作为保护气,热解升温区间从室温25℃到终温900℃,在上述条件下讨论了升温速率分别为10、20和40℃/min对污泥热解特性的影响和煤与污泥混合比例分别为0%、30%、50%、70%和100%的热重特性。

1.3 污泥热解动力学

反应动力学研究的是化学过程中的反应速率和影响反应速率的因素。固体的热裂解反应的动力学可以采用热重法来分析,其热解反应可表示为:



从热重曲线可采用等温热重曲线或非等温热重曲线求出动力学方程和动力学参数。大部分文献均采用等速升温热重曲线进行生物质热解动力学参数的求取,在此基础上进行分析和比较^[5,6]。

热重实验中依据质量作用定律可将试样的分解速率表示为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (2)$$

α 表示反应物的转化率,即 $\alpha = (G_0 - G)/(G_0 - G_t)$, G_0 、 G 、 G_t 分别为样品的初始质量、任意时刻的质量、终温质量; $f(x)$ 表示反应机理函数; k 表示Arrhenius化学反应速率常数,即为:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (3)$$

式中: A 为反应频率因子(min^{-1}); E 为表观活化能

(kJ/mol); R 为理想气体常数(kJ/(mol·K)); T 为反应温度(K); $f(x)$ 为关于转化率 α 的函数,其函数形式取决于反应类型或反应机制,对简单反应可取 $f(x) = (1 - \alpha)^n$, n 为反应级数,对于污泥可采用这种简单形式的反应机理函数。在等速升温的热重分析中,升温速率可记为 $\beta = dT/dt$,则污泥热解的反应动力学模型为:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1 - \alpha)^n \quad (4)$$

这是热重动力学的基本表达式,由此表达式可导出各种动力学方程。动力学研究目的在于求出反应过程的“动力学三因子” E 、 A 和 $f(x)$ 。采用Coats-Redfern法^[7]将4式分离变量且两边积分得:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (5)$$

经过整理后得到:

$$\ln\left[\frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (n=1) \quad (6)$$

$$\ln\left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{(T^2(1 - n))}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (n \neq 1) \quad (7)$$

由于在污泥热解实验中,上式中的 $2RT < E$, $1 - 2RT/E$ 约等于1,则 $\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right]$ 式为 $\ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right)$ 。这样在式6或7中,不同时间点的 α 可通过热重曲线得出,式中左边只有反应级数 n 未知,对于同一反应区域而言,式中的 A 、 E 都是定值。这样式

左边对数与右边的 $1/T$ 呈 $Y = ax + b$ 线性关系, 直线斜率 a 为 E/R , 直线截距 b 为 $\ln(AR/\beta E)$, 用左边的值与 $1/T$ 作图, 若选中的反应级数 n 正确, 左边的值与 $1/T$ 就呈现出较好的线性关系, 通过直线斜率和截距就可得到热解动力学参数指前因子 A 和活化能 E 的值^[8]。

2 结果与讨论

2.1 城市污泥热解速率特性

2.1.1 城市污泥热解速率特性

升温速率是生物质热解特性的主要影响因素之一, 不同的升温速率对产物产率与产物特性有重要影响^[9,10]。一般在生物质中温热解条件下, 升温速率越大, 产生的热解液百分含量越大; 升温速率越小, 产生的固相热解炭百分含量越大。在连续运行实际工程中, 对升温速率控制比较繁琐, 自控设备较贵, 因此, 首先采用热重分析仪初步讨论了升温速率对城市污泥在热解过程中的影响(图1)。

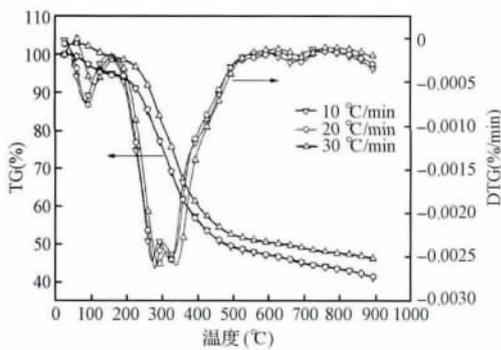


图1 不同速率条件下的污泥 TG 和 DTG 曲线
Fig. 1 TG-DTG curves of sludge at different heating rates

在连续实际工程运行中, 根据从物料进入热解反应器时的室温到热解反应器设置终温的运行时间, 升温速率一般在 $10 \sim 40^\circ\text{C}/\text{min}$ 。因此, 本实验

讨论了升温速率分别为 $10, 20$ 和 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 的污泥热解特性。从 TG 和 DTG 曲线看出, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的 TG 和 DTG 曲线基本重合, 说明升温速率在较小变化范围内, 对污泥的热解特性影响较小; 升温速率为 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, TG 曲线比前两者的失重偏小, 即固相产率变大, 挥发性产物产率减小, DTG 曲线向高温区稍微移动, 即升温速率变大, 热解所需温度偏高。这种现象主要由于提高升温速率缩短了热解反应时间, 从而影响污泥热化学转化反应发生; 同时, 由于提高升温速率使污泥样品与热解反应器小室的温度梯度增大, 同样也导致污泥样品内部颗粒和外部颗粒的温度梯度变大, 内部颗粒热解产生的气体不能及时扩散, 导致污泥热解反应过程滞后, 从而影响挥发分的释放过程, 即影响污泥的失重率。但总体来看, 升温速率在 $10 \sim 40^\circ\text{C}/\text{min}$ 范围内, 可认为升温速率对污泥热解特性影响变化不大, 在连续运行工程中, 可不进行较繁琐和昂贵的调节热解速率设备的安装和设置。

2.1.2 城市污泥热解速率动力学参数

根据 1.3 的动力学分析, 可求出不同加热速率的动力学参数, 优化后的 3 种不同速率下的动力学参数见表 2, 通过动力学参数反映不同加热速率对污泥中有机物降解的影响程度及降解的难易程度。

从不同加热速率的动力学参数看出, 加热速率 $10 \text{ K}/\text{min}$ 与 $20 \text{ k}/\text{min}$ 的活化能基本相同, 而 $40 \text{ K}/\text{min}$ 的活化能较大。活化能代表化学反应所需要的能级, 其大小表征反应过程的难易程度, 因此污泥热解在加热速率在较小范围内变化, 其热解难易程度变化不大; 若加热速率变化较大, 活化能增加, 污泥越不易降解, 产生的液气产量也就较少, 这与 TG 曲线基本是相符的。但总体来看, 在加热速率变化较少的范围内, 城市污泥热解中的升温速率对污泥热解特性影响变化不大, 因此, 在实际连续运行工程中, 可不进行较繁琐和昂贵的调节热解速率设备的安装和设置。

表 2 在不同加热速率条件下污泥热解动力学参数

Table 2 3 Pyrolytic kinetic parameters of sludge under different heating rates

加热速率 ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	方程/ $Y = aX + b$	级数 (r)	相关系数 (R^2)	活化能 (kJ/mol)	指前因子 (min^{-1})
10	$Y = -4\ 896.3X - 4.280$	2.5	0.9961	40.71	677.81
20	$Y = -4\ 906.6X - 4.1515$	2.5	0.9947	41.24	1561.50
40	$Y = -7\ 622.7X + 0.1838$	2.5	0.9989	63.38	366\ 459.12

2.2 污泥与煤混合物的热解特性

2.2.1 城市污泥与煤混合物热解温度

热解温度是生物质热解最主要的影响因素^[6,11]。通过热重曲线可分析污泥分解的温度区间、失重率、最大失重温度等特性,为污泥热解工况的运行提供基础参数。现对污泥与煤及其混合物进行热重分析,从而分析两者混合后热解所需温度及两者混合在热解中的协同关系,为两者的热解工艺提供理论和数据支持,TG 和 DTG 如图 2 所示。

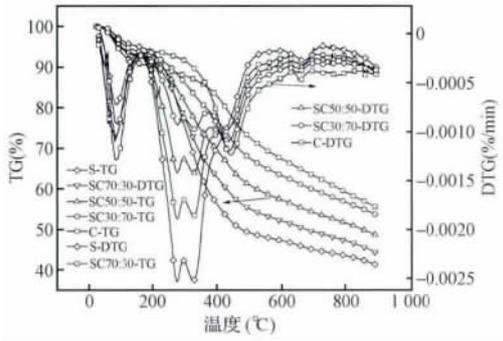


图 2 污泥与煤混合物 TG 和 DTG 曲线

Fig. 2 TG-DTG curves for sludge, coal and blends

从污泥、煤及混合物 TG 和 DTG 图看出,城市污泥中主要有机物的裂解温度区间在 200 ~ 450℃ 范围内^[12],在此范围内失重量占挥发物总量的 76.8%,最大失重率温度在 300℃,失重率 0.2744 kg/℃。污泥中有机物质主要是蛋白质、脂肪、纤维素等,而 300 ~ 390℃ 为脂肪化合物的分解阶段,390 ~ 500℃ 为蛋白质及大部分糖类的分解区间^[6,13],因此在热解终温 500℃ 时,污泥中主要有机质基本被分解,这与污泥热重曲线是一致的,因此,污泥热解区间可定为 500℃ 左右。

由图 2 可知,煤热解的开始温度比污泥的温度高,主要裂解温度区间在 350 ~ 600℃,最大失重温度在 437.5℃,失重率为 $126 \times 10^{-3} \text{ mg/}^\circ\text{C}$,这可能主要是煤中存在的脂肪烃结构与芳烃的缩合程度较高,煤化度高所需的热解温度高造成的,但从 DTG 曲线看出,煤中的挥发物在 600℃ 左右,也基本被裂解完全,因此煤的裂解终温定在 600℃ 左右。

从污泥与煤混合物 DTG 曲线分析,混合物曲线的前半部分(200 ~ 450℃)与污泥 DTG 曲线基本一致,而混合物曲线的后半部分(350 ~ 600℃)与煤 DTG 曲线基本一致,可认为污泥与煤混合物热解特性为在开始较低温度主要为污泥热解,达到煤热解所需温度,煤才开始进行分解,即污泥与煤混合物热解是相对独立的 2 个热解区间。但不能就确定污泥

与煤之间不存在协同效应,特别是挥发分发生的二次裂解之间是否存在,还需要实验等进一步验证。混合物的热解终温应同混合物中所需高温物质的热解终温一致,因此,污泥与煤混合物的热解终温应与煤热解终温一致即可。

2.2.2 城市污泥与煤混合物的混和比例

为了确定污泥与煤混合之间是否存在协同效应,以及有利于挥发性产物的产生,分别比较了不同混合比例在热解终温 600℃ 时的固相产物和挥发性产物按照单独物料热解计算出的不同混合比例的理论计算值与实际实验得到的测定值的大小,如图 3 所示。

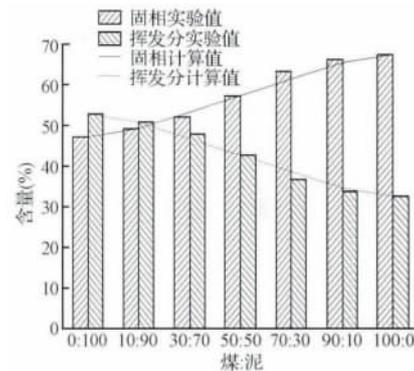


图 3 在 600℃ 理论计算值与实际实验值比较

Fig. 3 Remainder mass of experiment and calculation at 600℃

由图 3 可知,随着煤的添加比例增加,固相产物增加,而热解挥发分产率减少,这主要是添加煤的煤化度较高,煤中的有机物成分较低,热解时产生的热解液和热解气产量降低。但从理论计算值与实验实际值相比,煤比例小于 50% 时,挥发分产物的实际值大于理论计算值,固相产物的实际值小于理论计算值,在煤比例 30% 时,两者差别最大;而煤的比例超过 50% 时,挥发分产物的实验值小于理论计算值,固相产物的实验值大于理论计算值,煤比例 70% 时,两者差别最大。也就是说煤添加比例小于 50% 时,有助于挥发性产物的增加,而煤比例大于 50% 不利于混合物中挥发分产物的产出。这可能是污泥与煤混合热解过程中主要存在 2 种反应,其一污泥中的无机矿物质对煤热解有一定的催化热解效果,产生更多挥发性产物^[14-16];其二,污泥前期热解产生的热解液或气与煤中的碳元素发生了二次反应,产生更多的非冷凝气和固相炭,同时大量含低挥发分煤的存在也抑制了污泥中较多挥发分产物的逸出,导致挥发性产物的减少^[17,18]。因此,当煤添加比例少时,第 1 反应占主导,有更多的挥发性产物产

生;但添加煤比例大于 50% 时,污泥中无机矿物质相对较少,导致第 2 反应占主导,产生的挥发性产物较少,固相产率增加。因此若仅从此点考虑 30% 的煤添加比例是较好的混合比例。

2.2.3 城市污泥与煤混合物动力学参数

根据污泥与煤混合热解区间特点,把污泥中有机质热解温度区间分为 3 段:200 ~ 350℃、350 ~ 450℃ 和 450 ~ 600℃。根据 1.3 节动力学的分析,经过对反应级数的优化,求出了污泥与煤不同混合比例在对应温度段的最优动力学方程及相应的动力学参数,结果如表 3 所示。

由表 3 可知,污泥与煤混合物的热解温度在 450℃ 前的动力学方程与只有污泥的动力学方程相同,都符合一阶动力学方程;而混合物在 450℃ 后的动力学方程与煤的动力学方程相同,符合三阶动力学方程。这与混合物的热重曲线前半部分(200 ~ 450℃)与污泥 DTG 曲线基本一致,而混合物曲线的后半部分(350 ~ 600℃)与煤的 DTG 曲线基本一致的热解特性基本是一致的,从而也说明混合物热解过程中,热解终温低于 450℃ 时,主要以污泥热解为主,而高于 450℃,污泥基本热解完毕,主要以煤热解为主,因此混合物的热解终温应与煤热解终温相同。从混合物的活化能分析,在只有污泥热解的第一阶段(200 ~ 350℃),随着煤的添加,活化能越来越少,主要是煤在该阶段不发生裂解,导致煤的添加所能裂解的量较少,从而体现出更易裂解;在混合物热解的第 2 阶段(350 ~ 450℃),污泥与煤都发生裂解的温度区间,煤添加量 < 50% 时,混合物的活化能小于污泥在该阶段的活化能,而添加量 > 50% 时,混合物的活化能大于污泥在该阶段的活化能,这说明

少量煤的添加有助于污泥的热解,而大量煤的添加反而抑制了污泥的热解,这与前面的分析结果也是一致的;但在该阶段混合物的活化能都远远小于煤的活化能,这说明在 350 ~ 450℃ 温度区间还主要以污泥热解为主,只有煤中少量物质发生热解。在混合物热解第 3 阶段(450 ~ 600℃),混合物的活化能小于煤的活化能,煤的比例越少,活化能越少,说明少量煤的添加是有益于混合物热解的;同时,在第 3 阶段混合物的活化能比较接近煤的活化能,这也说明,在此温度阶段主要是以煤样发生裂解为主,污泥基本已裂解完全,这也与前面的分析是一致的。因此,可得出污泥与煤混合热解比单独物料的热解更易进行,特别是少量煤的添加。

2.2.4 混合物的热解动力学经验方程

为了求出不同混合比例在对应的热解温度区间的动力学方程,从而求出不同混合比例所对应的动力学参数,根据动力学参数进一步求出不同混合比例在任意温度点的失重率或其他热解特性参数。根据表 3 的不同温度区间的动力学方程求出了煤的不同添加比例在对应热解温度区间的动力学经验方程,见表 4。为了验证所求动力学经验方程的可行性,以煤添加比例为 40% 为例进行验证,先根据上述所求的经验方程求出煤添加比例为 40% 时的动力学方程以及对应的动力学参数,再以煤添加比例为 40% 混合物为物料,在上述热重工况条件下,进行热重实验,从而求出煤添加比例为 40% 的混合物动力学方程及动力学参数,进行对比,从而验证所求经验方程的可行性,2 种所求结果如表 5 所示。

表 3 污泥与煤的不同混合比例的最优动力学方程及参数

Table 3 Fitting results of pyrolytic kinetics equation of sludge with coal

样品	温度区间(℃)	动力学方程	n	R^2	$E(\text{kJ/mol})$	$A(\text{min}^{-1})$
污泥	200 ~ 350	$Y = -3347.3X - 7.4861$	1	0.9969	27.83	18.77
	350 ~ 450	$Y = -1189.8X - 1096.3$	1	0.9917	9.89	0.21
30% ~ 70% (煤-污泥)	200 ~ 350	$Y = -2211.1X - 9.5094$	1	0.9933	18.38	1.64
	350 ~ 450	$Y = -954.13X - 11.525$	1	0.9991	7.93	0.095
	450 ~ 600	$Y = -3074.9X - 6.842$	3	0.9924	25.56	32.83
50% ~ 50% (煤-污泥)	200 ~ 350	$Y = -1747.4X - 10.464$	1	0.9886	14.53	0.5
	350 ~ 450	$Y = 1089.7X - 11.522$	1	0.9910	9.06	0.11
	450 ~ 600	$Y = -3444.7X - 6.8059$	3	0.9951	28.64	38.14
70% ~ 30% (煤-污泥)	200 ~ 350	$Y = -1254.20X - 11.546$	1	0.9798	10.43	0.12
	350 ~ 450	$Y = -1405.20X - 11.313$	1	0.97738	11.68	0.17
	450 ~ 600	$Y = 3851.4X - 6.7584$	3	0.9968	32.02	8.14
煤	350 ~ 450	$Y = -3278.1X - 8.3128$	3	0.9382	27.25	8.04
	450 ~ 600	$Y = -4084.5X - 7.0235$	3	0.9967	33.96	36.38

表 4 不同混合比例的经验方程
Table 4 Empirical equations of different blends ratios

温度区间(°C)	经验方程
200 ~ 350	$Y = -(-2892.3 \times \alpha\% + 2933.7) \frac{1}{T} - (5.0915\alpha\% + 7.9607)$
350 ~ 450	$Y = -(1127.7 \times \alpha\% + 619.17) \frac{1}{T} - (0.53 \times \alpha\% + 11.685)$
450 ~ 600	$Y = -(1450.9 \times \alpha\% + 2632.1) \frac{1}{T} - (-0.209 \times \alpha\% + 6.9049)$

备注:α%表示煤添加比例。

表 5 60% ~ 40%的泥煤混合物经验方程与实验方程的动力学方程对比
Table 5 Comparison of empirical and experiment equation of 60% ~ 40% sludge-coal

温度区间(°C)		动力学方程	E(kJ/mol)	A(min ⁻¹)
200 ~ 350	经验	$Y = -1976.78X - 9.9973$	16.43	0.90
	实验值	$Y = -2113.9X - 9.7932$	17.57	1.18
350 ~ 450	经验	$Y = -1070.25X - 11.473$	8.9	0.11
	实验值	$Y = -1076.2X - 11.4550$	8.95	0.11
450 ~ 600	经验	$Y = -3212.46X - 6.8213$	26.71	35.03
	实验值	$Y = -3205.5X - 6.9258$	26.65	31.48

由表 5 可知,通过经验方程计算出的动力学方程及对应参数与实际实验测定值基本一致,可判定所求污泥与煤的不同混合比例的混合物在挥发分主要热解温度区间的经验动力学方程是可行的。为了进一步验证所建立的经验动力学方程的可行性,现根据经验动力学方程求出煤添加比例为 40% 的混合物的动力学参数,再求出在挥发分主要热解区间(200 ~ 600°C)所有对应温度点的物料失重率,即 TG 数据。并与实际实验所得出的 TG 曲线进行比较,结果如图 4 所示。

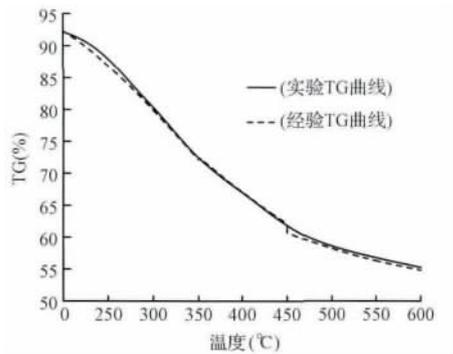


图 4 60% ~ 40%的泥煤混合物的经验与实验的 TG 曲线对比
Fig. 4 Comparison of empirical and experiment TG curves of 60% ~ 40% sludge-coal

由图 4 可知,所建立的经验动力学方程所推导出的数据的 TG 曲线与实际实验所得到的 TG 曲线基本是吻合的,只是在所划分的不同阶段的分界点

处有些偏差,可能由于在不同温度段所建立的方程在分段处有一定的误差,但从总体来看,所建立的经验方程是可行的,可接近模拟煤与污泥混合的不同比例的动力学方程,从而解决混合热解实际问题。

3 结 论

(1)在污泥与煤混合热解过程中,加热速率对热解特性影响不大;热解温度在 200 ~ 450°C 主要以污泥分解为主,而热解温度大于 450°C,主要以煤分解为主,城市污泥与煤混合热解终温在 600°C 左右;污泥与煤混合物热解过程中产生的挥发分和固相产物比率分析来看,煤的最佳添加比例在 30% 左右。

(2)从动力学分析,污泥与煤混合物的活化能比单一物料的活化能都小,特别在混合物共热解温度区间内,表明污泥与煤混合热解比单一物料更易进行,且两者在热解过程中,不是简单的独立热解,两者之间存在一定的协同效应。

(3)通过实验验证,所建立的污泥与煤的不同混和比例在不同温度区间所对应的经验动力学方程与实际实验值的动力学方程基本是吻合的,具体经验动力学方程为:

200 ~ 350°C 区间内污泥与煤不同混合比的经验动力学方程:

$$Y = -(-2892.3 \times \alpha\% + 2933.7) \frac{1}{T} - (5.0915\alpha\% + 7.9607)$$

350 ~ 450°C 区间内污泥与煤不同混合比的经验动力学方程:

$$Y = - (1127.7 \times \alpha\% + 619.17) \frac{1}{T} - (0.53 \times \alpha\% + 11.685)$$

450 ~ 600°C 区间内污泥与煤不同混合比的经验动力学方程:

$$Y = - (1450.9 \times \alpha\% + 2632.1) \frac{1}{T} - (-0.209 \times \alpha\% + 6.9049)$$

参考文献

- [1] 王凯军,高志永,张国臣. 投资污泥处理处置前景如何? 环境保护, **2011**, 39(8): 21-23
Wang Kaijun, Gao Zhiyong, Zhang Guochen. How do the foreground of investment of sludge treatment and disposal?. Environmental Protection, **2011**, 39(8): 21-23 (in Chinese)
- [2] 杭世珺,史骏,关春雨. 全国城镇污水厂污泥处理处置规划的技术路线研究//中国城镇污泥处理处置技术与应用高级研讨会论文集. 中国城镇污泥处理处置技术与应用高级研讨会. 青岛, **2011**: 1-7
- [3] Fytli D., Zabaniotou A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, **2008**, 12(1): 116-140
- [4] Casajus C., Abrego J., Marias F., et al. Product distribution and kinetic scheme for the fixed bed thermal decomposition of sewage sludge. Chemical Engineering Journal, **2009**, 145(3): 412-419
- [5] Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M., et al. ITC-TAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. Thermochimica Acta, **2011**, 520(1-2): 1-19
- [6] Sánchez M. E., Menéndez J. A., Domínguez A., et al. Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. Biomass and Bioenergy, **2009**, 33(6-7): 933-940
- [7] Coats A. W., Redfern J. P. Kinetic Parameters from thermogravimetric data. Nature, **1964**, 201(491): 68-69
- [8] 孙立,张晓东. 生物质热解气化原理与技术. 北京: 化学工业出版社, **2013**: 81-86
- [9] Debdoubi A., Amarti A., Colacio E., et al. The effect of heating rate on yields and compositions of oil products from esparto pyrolysis. International Journal of Energy Research, **2006**, 30(15): 1243-1250
- [10] 闫云飞,张力,李丽仙. 工业废水污泥的热解及升温速率对热解的影响. 环境工程学报, **2012**, 6(3): 896-902
Yan Yunfei, Zhang Li, Li Lixian. Pyrolysis and influence of heating rate on industrial sewage sludge. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2012**, 6(3): 896-902 (in Chinese)
- [11] 赵海培,侯影飞,祝威,等. 热解含油污泥制备吸附剂及热解过程的优化. 环境工程学报, **2012**, 6(2): 627-632
Zhao Haipei, Hou Yingfei, Zhu Wei, et al. Process optimization of preparation adsorbent material and pyrolysis for oily sludge. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2012**, 6(2): 627-632 (in Chinese)
- [12] Scott S. A., Dennis J. S., Davidson J. F., et al. Thermogravimetric measurements of the kinetics of pyrolysis of dried sewage sludge. Fuel, **2006**, 85(9): 1248-1253
- [13] Kissin Y. V. Chemical mechanisms of catalytic cracking over solid acidic catalysts: Alkanes and alkenes. Catalysis Reviews: Science and Engineering, **2001**, 43(1-2): 85-146
- [14] 张立国,刘蕾,张秋云,等. 市政污水污泥催化热解特性研究. 华南师范大学学报(自然科学版), **2011**, (4): 94-97
Zhang Liguo, Liu Lei, Zhang Qiuyun, et al. Study on catalytic pyrolysis characteristics of municipal sewage sludge. Journal of South China Normal University (Natural Science Edition), **2011**, (4): 94-97 (in Chinese)
- [15] Seredych M., Strydom C., Bandosz T. J. Effect of fly ash addition on the removal of hydrogen sulfide from biogas and air on sewage sludge-based composite adsorbents. Waste Management, **2008**, 28(10): 1983-1992
- [16] Shao Jingai, Yan Rong, Chen Hanping, et al. Catalytic effect of metal oxides on pyrolysis of sewage sludge. Fuel Processing Technology, **2010**, 91(9): 1113-1118
- [17] Park D. K., Kim S. D., Lee S. H., et al. Co-pyrolysis characteristics of sawdust and coal blend in TGA and a fixed bed reactor. Bioresource Technology, **2010**, 101(15): 6151-6156
- [18] Zhang Li, Xu Shaoping, Zhao Wei, et al. Co-pyrolysis of biomass and coal in a free fall reactor. Fuel, **2007**, 86(3): 353-359