

干化污泥燃烧特性的研究

姬 鹏, 韩向新, 姜秀民

(上海交通大学 机械与动力工程学院 热能工程研究所, 上海 200240)

摘 要:采用德国 LEITZ-IIA 型热显微镜和美国 PE 公司的 TGA-7 型热重分析仪, 对上海石洞口 污水处理厂污泥干化装置产生的干化污泥的燃烧特性进行了研究。结果表明, 污泥是一种高灰分、高挥发分、低固定碳含量、低热值的燃料, 具有着火容易、着火温度低、着火方式为均相着火、燃烧物质以挥发分为主等燃烧特性。计算了污泥的燃尽指数和综合燃烧特性指数, 采用 Coasts 指数积分法求解了污泥燃烧动力学特性参数。研究结果为市政污泥的资源化利用和石洞口污水处理厂污泥焚烧装置运行工况的调整积累了基础实验数据。

关 键 词: 污泥; 燃烧特性; 热分析; 燃烧动力学

中图分类号: TK16 文献标识码: A

引 言

随着我国社会经济和城市化的发展, 城市污水的产生量在不断增长。根据 2005 年《建设部关于全国城市污水处理情况的通报》, 到 2004 年底, 全国 661 个城市建有污水处理厂 708 座, 处理能力为 $4.912 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{d}$, 是 2000 年的两倍多, 全年城市污水处理量 162.8 亿 m^3 , 比 2000 年增加了 43%, 城市污水处理率达到 45.7%。另外, 根据有关预测, 我国城市污水量在未来 20 年还会有较大增长, 2010 年污水排放量将达到 $4.40 \times 10^{10} \text{ m}^3/\text{d}$, 2020 年污水排放量将达到 $5.36 \times 10^{10} \text{ m}^3/\text{d}$ [1]。

污水处理的不断普及、处理率的提高和处理程度的深化势必造成污水厂的污泥产生量大幅增长。污泥含水量高, 易腐烂, 有强烈的臭味, 含有大量的有机质和 20%~30% 的无机物, 同时还含有大量的病原体、寄生虫卵以及铜、砷、铅、锌、镉、铬等重金属和难降解的有机污染物等有害成分 [2~4]。若得不到有效处理, 将给周围环境造成严重的污染。因此如何合理地处理、处置污泥, 越来越受到各国政府的高度重视。顺应国内外污泥处理技术的发展趋势, 提

出了污泥“脱水—干化—焚烧—化工和建材”的一体化处理专利技术 (ZL 200620049453.4): 污泥首先脱水, 产生的湿污泥在炉前干燥器内被热烟气加热干燥, 生成的干化污泥送入循环流化床锅炉内燃烧, 燃烧生成的热烟气引入炉前干燥器内作为干燥介质, 燃烧生成的灰渣作为建筑、化工原材料, 锅炉产生的蒸汽引入传统的蒸汽—发电系统发电、供热。在这一处理技术中, 污泥脱水、干化技术相对比较成熟, 可借鉴技术较多 [5], 而干化污泥循环流化床锅炉的设计涉及到系统的热平衡、灰渣的利用、污泥干化程度等问题, 将作为本技术的一个重点研究对象。

开展污泥热解、燃烧等基本特性的研究是污泥循环流化床锅炉设计的基础, 对于锅炉设计参数的选取、运行工况的调整以及污染物的控制意义重大 [6]。目前国内外多采用热分析法对固体燃料的反应特性进行研究 [7~10], 用该方法对污泥热解和燃烧基本特性的研究也有一定的文献报道 [11~14]。但受各地区生活水平、工业层次等因素的影响, 污泥成份和燃烧特性差别较大 [15]。因此, 采用热重分析仪对当地污泥的热解和燃烧特性进行了研究, 并通过热显微镜观察了污泥整个燃烧过程。

1 实验说明

实验样品取自上海市石洞口污水处理厂污泥干化装置产生的干污泥。该样品呈颗粒状, 平均直径 $< 2 \text{ mm}$, 工业分析和元素分析如表 1 所示。采用美国热电公司 Iris Advantage 1000 型电感耦合等离子体发射光谱仪测试了样品中重金属元素的含量, 结果如表 2 所示。热解和燃烧热重实验在美国 Perkin Elmer 公司的 TGA-7 型热重分析仪上进行, 升温速率 $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 实验气氛分别为纯氮气和纯氧气, 气体流量均为 $80 \text{ ml}/\text{min}$ 。利用德国 LEITZ-IIA 型热

收稿日期: 2008-06-10; 修订日期: 2008-12-07

基金项目: 中国博士后科学基金资助项目 (20070410177); 上海市登山计划基金资助项目 (06DZ11302)。

作者简介: 姬 鹏 (1980-) 男, 山西长治人, 上海交通大学硕士研究生。

显微镜观察了污泥的整个燃烧过程。

表 1 污泥工业分析与元素分析

工业分析/ %				
M_{ad}	V_{ad}	A_{ad}	FC_{ad}	$Q_{ad,net}/kJ \cdot kg^{-1}$
7.29	42.74	44.58	5.39	7 846
元素分析/ %				
C_{ad}	H_{ad}	O_{ad}	N_{ad}	S_{ad}
24.83	3.31	14.39	4.47	1.13

表 2 污泥重金属含量分析数据

	实测值 /mg·kg ⁻¹ (干泥)	《标准》最高允许含量 /mg·kg ⁻¹ (干泥)*	
		酸性土壤 (pH<6.5)	中性和碱性土 壤(pH≥6.5)
镉及其化合物(以 Cd 计)	12.65	5	20
铅及其化合物(以 Pb 计)	172.90	300	1 000
铬及其化合物(以 Cr 计)	772.95	600	1 000
砷及其化合物(以 As 计)	11.61	75	75
硼及其化合物(以水溶性 B 计)	19.64	150	150
铜及其化合物(以 Cu 计)	1 141.19	250	500
锌及其化合物(以 Zn 计)	2 151.87	500	1 000
镍及其化合物(以 Ni 计)	40.46	100	200

*《农用污泥中污染物控制标准》(GB 4284—84)

根据表 1, 石洞口污泥具有一定的热值, 可以作为燃料燃烧利用, 其灰分和挥发分含量高, 固定碳含量低, 碳氢比 7.502, 因此可燃物质应以挥发分为主, 着火温度低。另外, 对照《农用污泥中污染物控制标准》中对农田施用污泥中重金属最高允许含量的要求, 发现石洞口污泥中铜和锌的含量远高于标准最高允许值, 镉和铬含量高于酸性土壤值、但低于中性和碱性土壤值。因此, 该污泥不适合直接作为农用有机肥, 而采用流化床焚烧技术处理相对比较合适、经济。

2 实验结果及分析

2.1 燃烧过程的热重分析

图 1 为样品在升温速率 20 °C/min 时的燃烧和热解 TG 曲线, 图 2 为相应的热重 DTG 曲线。

按图 1 中 TG 曲线的变化趋势, 可将污泥燃烧过程分成 3 个失重阶段: 水分蒸发阶段(50 ~ 205 °C)、低温段(225 ~ 411 °C)和高温段(412 ~ 483 °C); 类似地, 污泥热解过程也可分成水分蒸发阶段(50 ~ 205 °C)、低温段(225 ~ 411 °C)和高温段(530 ~ 750 °C)3 个阶段, 而其它区域由于质量损失不明显, 定义为过

渡段。可以发现, 热解与燃烧曲线的差别主要在高温段, 分析认为:

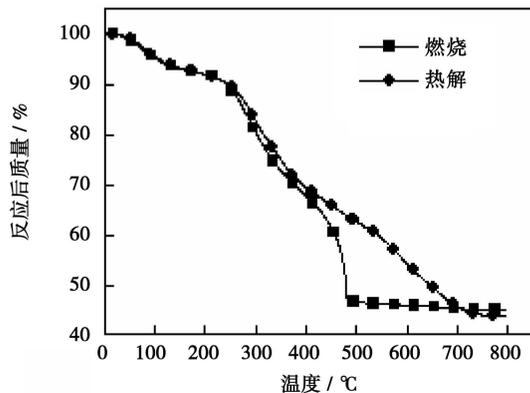


图 1 干化污泥热解和燃烧 TG 曲线

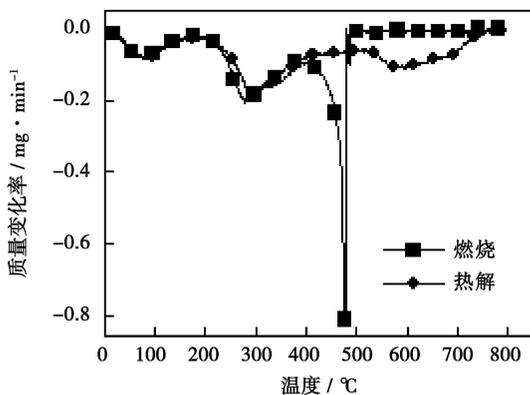


图 2 干化污泥热解和燃烧 DTG 曲线

(1) 从图 1 可以看到, 热解和燃烧 TG 曲线低温段的起始温度、温度区间和质量损失量基本相同。机理研究表明污泥中含有大量的有机质, 易受热分解并快速向颗粒四周释放, 这会排斥周围气体向颗粒内部的扩散, 所以造成低温段颗粒失重过程与环境气氛无关。

(2) 随着温度的升高, 颗粒内部有机质逐渐减少, 对外界气体向颗粒内部扩散的阻碍作用随之减弱, 外界气体与颗粒内外表面接触的机会逐渐增多: 热解反应气氛为氮气, 不会与颗粒内部的物质发生反应, 温度是影响质量损失的唯一外界因素, 随着温度的升高, 颗粒内部难分解有机质、碳酸盐、低温段热解过程中形成的中间产物以及 Cd、As 等沸点较低的重金属开始分解, 形成了高温段质量损失; 燃烧反应气氛为氧气, 扩散到颗粒内外表面后将与固定碳和残余有机质发生燃烧反应, 造成燃烧高温段失重起始温度低于热解高温段起始温度, 而燃烧放热以及周围环境与颗粒之间的换热又不断加热颗粒, 进

而使得颗粒内部碳酸盐、低温段形成的中间产物以及低沸点的重金属开始分解。从图1和图2可以看出,燃烧TG曲线在412~483℃温度区间的失重量和失重速率远远大于热解TG曲线。

通常,固体燃料的着火分为均相和多相两种方式。均相着火首先为挥发分的热解,析出的挥发分排斥周围向颗粒固相扩散过来的氧气而与氧气混合,当温度达到一定温度后气相开始着火;随着反应的进行,热解析出的挥发分逐渐减少,对氧气的排斥作用减弱,周围氧气逐渐扩散到颗粒表面并与固相反应,燃烧方式由均相燃烧转变为多相燃烧。如果在达到着火温度前,热解析出的挥发分不能使得周围扩散过来的氧气脱离颗粒内外表面,着火将发生于气、固两相,这种着火方式即为多相着火。根据上述分析,低温段(225~411℃)样品失重过程与环境

气氛无关,并且污泥挥发分含量高,因此认为样品在此阶段已经着火,着火方式应该是均相燃烧。在411℃后两条曲线之间的差异开始变得明显,燃烧曲线在热解曲线的下方,样品燃烧失重与环境气氛有关,燃烧方式应为多相燃烧。

2.2 燃烧过程的热显微镜观测

为直观了解污泥的燃烧过程,采用德国LEITZ-IIA型热显微镜观测了污泥燃烧过程。首先利用该仪器配套的压模机制成3mm×3mm×4.5mm的标准样品,然后在室温中干燥20h,使样品中水分与空气中水分达成动态平衡;最后放入热显微镜的观测区进行实验。实验气氛为氧气,气体流量350ml/min,升温速率5℃/min。整个燃烧过程用高品质摄像头连接电脑在线检测并记录,图3为从热显微镜观察到的污泥燃烧形态的变化。

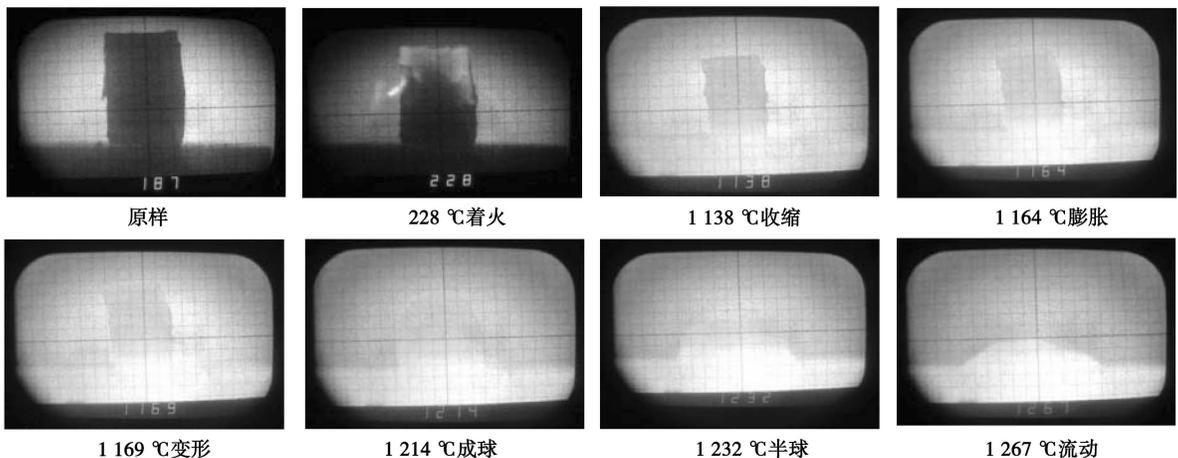


图3 热显微镜拍摄的干化污泥样品形态的变化

从图3可以看出,污泥在228℃时开始着火,在颗粒外表面有一层清晰的火焰,为气相着火,因而可判断污泥颗粒的着火方式应为均相着火。这与2.1中通过热重分析法得到的均相着火机理结论相一致。

另外,根据上述热显微镜测试结果,得到污泥灰熔融性的3个特征温度变形温度(DT)、软化温度(ST)和流动温度(FT)分别为1169、1214和1267℃。通常流化床的炉膛温度在800~950℃范围内,因此用流化床焚烧污泥不易发生结渣现象。

2.3 燃烧特性指数

燃料的燃烧特性通常可采用燃尽特性指数 C_b 和综合燃烧特性指数 S 进行量化描述和比较^[16~17]。燃尽特性指数 C_b 定义为:

$$C_b = (f_1 \cdot f_2) / \tau_0 \quad (1)$$

式中: f_1 —TG曲线上着火点对应的试样失重量与试

样中可燃质含量的比值; τ_0 —试样燃烧失重从开始到燃烧98%可燃质需要的时间; f —总燃尽率,定义为 τ_0 时刻所对应的试样失重量与试样中可燃质含量的比值; f_2 —后期燃尽率, $f_2 = f - f_1$ 。其中 f_1 反映了挥发分相对含量、污泥着火特性的影响, f_1 越大,污泥可燃性越佳; f_2 反映了污泥中碳的燃尽性能,与含碳量、碳的存在形态等特性有关, f_2 越大,污泥的燃尽性能越佳。

综合燃烧特性指数 S 定义为:

$$S = [(dW/d\tau)_{\max} \cdot (dW/d\tau)_{\text{mean}}] / (T_i^2 \cdot T_k) \quad (2)$$

式中: $(dW/d\tau)_{\max}$ —最大燃烧速率,%/min; $(dW/d\tau)_{\text{mean}}$ —平均燃烧速率,%/min; T_i —着火温度,K; T_k —燃尽温度,K;本文将试样失重占总失重的98%时对应的温度定义为燃尽温度 T_k 。 S 越大表明燃料的综合燃烧性能越好。

表3 为用上述方法计算出的干化污泥和文献 [11] 中用相同方法研究得出的工业污泥的燃尽特性指数和综合燃烧特性指数。通过比较可知, 实验用干化污泥的燃尽性能指数较小而综合燃烧特性指数较大。分析认为:

(1) 实验用干化污泥中含有的灰分含量偏高,

难于燃尽, 因而其燃尽性能指数较小。

(2) 实验用干化污泥中含有的挥发分含量高而固定碳含量低, 且由于实验污泥具有可燃物质以挥发分为主, 着火温度低的特点, 在热显微镜下观测可以看出其挥发分在较低的温度下迅速析出, 燃烧剧烈, 因而其综合燃烧性能很好。

表 3 污泥的燃烧特性指数

样品	τ_0/min	$f/\%$	$f_1/\%$	$f_2/\%$	$C_p/(\times 10^{-4})\text{min}^{-1}$	T_i/K	T_b/K	$(dw/d\tau)_{\max}$	$(dw/d\tau)_{\text{mean}}$	$S/(\times 10^{11}\text{K}^{-3}\cdot\text{min}^{-2})$
干化污泥	24.35	98	17.26	80.74	57.23	501	760	11.27	3.22	1.9
工业污泥 1 ^[11]	21.35	98	5.96	92.04	25.69	523	926	8.151	3.824	1.231
工业污泥 2 ^[11]	23.45	98	17.64	80.36	60.45	572	1048	16.09	2.118	0.994
工业污泥 3 ^[11]	14.17	98	12.10	85.90	73.35	533	833	4.013	1.894	0.332

2.4 燃烧动力学分析

对于缓慢加热的燃烧过程, 燃烧反应初期即在着火阶段, 可认为是属于化学反应动力学控制区, 即由化学反应动力学因素控制反应速度, 并可近似地用 Arrhenius 定律表达燃烧速率。燃烧反应动力学方程为:

$$d\alpha/dt = k \cdot f(\alpha) = A \cdot e^{-E/RT} \cdot f(\alpha) \quad (3)$$

式中: $f(\alpha)$ —与反应速度和 α 有关的函数; α —反应程度, 可表示为 $\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} = \frac{\Delta m}{\Delta m_\infty}$; m —任意时刻的质量, kg; m_0 —起始质量, kg; m_∞ —最终质量, kg; Δm —任意时刻样品质量损失量, kg; Δm_∞ —样品最大质量损失量, kg; k —反应速率常数; A —频率因子, s^{-1} ; E —反应活化能, kJ/mol; R

理想气体常数, 其值为 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; t —反应时间, s; T —反应温度, K。

令 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, n 为反应级数, 则式(3)改写成:

$$d\alpha/dt = A \cdot e^{-E/RT} \cdot (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

当升温速率 $\varphi = dT/dt = \text{常数}$, 则式(4)可成为:

$$d\alpha/dT = \frac{A}{\varphi} \cdot e^{-E/RT} \cdot (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

将式(5)分离变量后进行积分, 得:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{A}{\varphi} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \quad (6)$$

根据经验选 $n = 1$, 积分并整理式(6)得:

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

令 $a = \ln \left[\frac{AR}{\varphi E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right]$, 对大多数 E 值, 在反应通常发生的温度范围内, α 通常为常数。令 $Y = \ln \left[\frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right]$, $b = -\frac{E}{R}$, $X = \frac{1}{T}$, 则有, $Y = a + bX$ 。由式(7)作图求出该直线的斜率, 进而可求得活化能 E 和频率因子 A 。

本研究计算了污泥在升温速率 $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时的燃烧动力学参数, 如表 4 所示, 可知所研究试样在反应进程的不同燃烧区段, 均呈现出拟合良好的直线关系, 表明用一级反应来描述是合理的, 同时可以看出污泥低温段燃烧物质活化能较低, 表明容易着火燃烧。

表 4 实验污泥燃烧动力学参数

	温度范围/ $^\circ\text{C}$	拟合方程	活化能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	频率因子/ s^{-1}	反应级数	相关系数
低温段	225 ~ 411	$Y = 1.328 - 8.634 \cdot 8X$	71.79	$10.863 \cdot 3$	1	0.947
高温段	412 ~ 483	$Y = 39.38 - 38.823 \cdot 7X$	322.78	1.64×10^{21}	1	0.924

3 结 论

利用热重法和热显微镜法分析了上海石洞口污

泥着火、燃烧和燃尽特性, 计算了污泥的燃烧动力学参数, 并研究了污泥的着火机理。主要得出以下几点结论:

(1) 污泥挥发分含量高、固定碳含量低、且 C/H

仅为 7.502,表明污泥可燃物质以挥发分为主,着火温度低,燃烧容易。

(2) 污泥热解和燃烧失重过程均可分成水分蒸发阶段、低温段和高温段 3 个阶段。

(3) 热显微镜观测与热重分析结果共同表明了污泥的着火为均相着火,随着燃烧反应的进行,到了高温段燃烧方式转变为多相燃烧。

(4) 计算得到污泥的燃尽特性指数和综合燃烧特性指数分别为 $57.23 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 和 $1.9 \times 10^{11} \text{ K}^{-3} \cdot \text{min}^{-2}$, 小于文献[11]中工业污泥的燃尽性能指数而大于其综合燃烧特性指数,表明其燃尽性能不好而燃烧性能相对较好。

(5) 求解了污泥燃烧动力学参数,计算得到的低温段活化能较低,仅为 71.79 kJ/mol,表明污泥中物质容易分解和着火燃烧。

参考文献:

- [1] 徐 强. 污泥处理处置技术及装置[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [2] 李仙芬, 周玉松, 任福民, 等. 上海城市污泥成分特性及分析方法研究[J]. 中国环境监测, 2006, 22(6): 48—50.
- [3] 孟范平, 赵顺顺, 张 聪, 等. 青岛市城市污水处理厂污泥成分分析及利用方式初步研究[J]. 中国海洋大学学报, 2007, 37(6): 1007—1012.
- [4] 陈凡植, 陈庆邦, 陈淦康, 等. 从铜镍电镀污泥中回收金属铜和

硫酸镍[J]. 化学工程, 2004, 29(4): 28—31.

- [5] 陈世朋, 张景来. 污水处理中的污泥脱水技术研究进展[J]. 污染防治技术, 2006, 19(1): 16—19, 30.
- [6] 岑可法, 倪明江, 骆仲决, 等. 循环流化床锅炉理论与运行[M]. 北京: 中国电力出版社, 1998.
- [7] 姜秀民, 杨海平, 刘 辉, 等. 煤粉颗粒粒度对燃烧特性影响热分析[J]. 中国电机工程报, 2002, 22(12): 142—146.
- [8] 冉景煜, 牛 奔, 张 力, 等. 煤矸石综合燃烧性能及其燃烧动力学特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(15): 58—62.
- [9] 韩向新, 姜秀民, 崔志刚, 等. 油页岩半焦燃烧特性的研究[J]. 中国电机工程学报, 2005, 25(15): 106—110.
- [10] 姜秀民, 刘德昌, 郑楚光, 等. 油页岩燃烧性能的热分析研究[J]. 中国电机工程学报, 2001, 21(8): 55—59.
- [11] 王裕明, 胡建红, 冉景煜, 等. 混合工业污泥燃烧及动力学特性实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(17): 44—50.
- [12] 王兴润, 金宜英, 王志玉, 等. 应用 TGA—FTIR 研究不同来源污泥的燃烧和热解特性[J]. 燃料化学学报, 2007, 35(1): 27—31.
- [13] 陆继东, 华玉龙, 孙路石, 等. 污水污泥的燃烧特性[J]. 燃烧科学与技术, 2001, 7(3): 271—274.
- [14] 顾利峰, 陈晓平, 赵长遂, 等. 城市污泥和煤泥燃特性的热重分析法研究[J]. 热能动力工程, 2003, 18(6): 561—563.
- [15] 贾相如, 金保升, 王清华. 污水污泥着火和燃烧特性研究[J]. 锅炉技术, 2007, 38(4): 61—67.
- [16] 聂其红, 孙绍增, 李争起, 等. 褐煤混煤燃烧特性的热重分析法研究[J]. 燃烧科学与技术, 2001, 7(1): 72—76.
- [17] 沈伯雄, 刘德昌, 陆继东, 等. 石油焦着火和燃烧燃尽特性的试验研究[J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(10): 60—64.

(编辑 何静芳)

新技术、新工艺

汽轮机组振动的标定

《Электрические станции》2008 年 6 月号分析了汽轮机组支承极限振动级保护算法选择时的技术途径, 建议按刚度的 4 个类型进行分选。

使用时要考虑到支承和轴的参数的联合算法, 表明了利用由“ДИ AMEX 2000”公司生产的器具“АИМ АЗ—7010”实现汽轮机组振动保护。

每个类型的汽轮机组应该有自己的保护算法标准。汽轮机组的振动保护, 一方面应该根据标准的文件, 另一方面应该根据汽轮机组的结构特点。

在保护中, 应该包括测量汽轮机和发电机本身的轴承沿两个方向—垂直方向和水平方向的振动。

给汽轮机组装备轴系(轴)振动检查系统允许更灵活地完成保护算法, 既考虑到支承的振动, 也考虑到轴的振动。

“АИМ АЗ—7010”允许建立被称作汽轮机组“保护分配”的保护算法, 它考虑了支承—刚性沿轴线长度的差别。

(吉桂明 摘译)

coal particle diameter and combustion temperature exercise no remarkable influence on the migration characteristics of vanadium. By adding limestone to the furnace, a desulfurization can be effected. When Ca/S mole fraction equals 3, the concentration of SO₂ emissions in the flue gas will be lower than the national standard. **Key words:** vanadium-enriched stone coal; circulating fluidized bed; biomass; mixed combustion; vanadium migration

干化污泥燃烧特性的研究 = **Study of Combustion Characteristics of Dried Sewage Sludge**[刊, 汉] / JI Peng, HAN Xiang-xin, JIANG Xiu-min (Thermal Energy Research Institute, College of Mechanical and Power Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China, Post Code: 200240) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2009, 24(4). — 533 ~ 538

By using German LEITZ- IIA type thermal microscope and TGA-7 type thermogravimetric analyzer of American PE Company, studied was the combustion characteristics of dried sewage sludge produced by a sludge dryer in Shanghai Shidongkou Sewage Water Treatment Plant. The research results indicate that the sludge is a kind of fuel with a high ash content and high volatile matter, featuring a low fixed-carbon content and a low heating value. It has such combustion characteristics as easy to ignite, a low ignition temperature, homogeneous ignition as a kind of ignition mode and with volatile content predominating the combustion substance etc. The burn-out index and comprehensive combustion characteristic index of the sludge were calculated. By using Coasts index integration method, obtained were the combustion kinetic characteristic parameters of the sludge. The research results can serve as accumulated fundamental test data for the resource-oriented utilization of sludge from municipal engineering projects and for the operating condition adjustment of sludge incineration devices in Shidongkou Sewage Water Treatment Plant. **Key words:** sludge, combustion characteristics, thermodynamic analysis, combustion kinetics