

城市污水污泥热解特性及动力学研究

刘秀如¹, 吕清刚², 赵 科²

(1. 中国科学院 研究生院, 北京 100049 2 中国科学院 工程热物理研究所, 北京 100190)

摘 要: 采用热重分析仪与傅里叶红外光谱仪对城市污水污泥进行实验, 考察了反应过程及逸出气体产物, 求解了热解表观动力学参数。研究表明, 污泥样品在 N_2 、 CO_2 和 N_2+O_2 气氛中分别发生的热解、气化和燃烧反应, 反应过程的特征参数不同; 在 N_2 中主要热解温度范围为 200~560 $^{\circ}C$, 反应过程在 600 $^{\circ}C$ 基本完成; 随着升温速率增加, 热解最大失重速率提高; 污泥样品在 N_2 中的热解过程依次析出 H_2O 、 CO_2 、 CH_4 和 CO 等气体; 污泥样品热解不同反应阶段具有不同反应机理和动力学参数, 表观活化能在 60~100 kJ/mol 范围内。

关 键 词: 污泥; 热解; 热重分析; 气氛; 升温速率; 表观动力学

中图分类号: X703 文献标识码: A

引 言

城市污水污泥热解是污泥在惰性气氛下受热, 有机物分解产生热解油、热解水、气体和半焦的过程^[1], 在处理污泥的同时回收能量, 达到资源化处理。

热重 (TG) 分析仪是研究物质受热失重过程的基础手段, 与傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 联用可在线分析生成气体的种类和析出特性^[2]。刘文铁等人采用热分析法对污泥热解进行实验, 并得出了污泥热解过程的机理函数^[3]; 李海英等人考察了温度对污泥热解产物产量的影响^[4]。Calvo 等人研究了污泥在氦气和氧气中的热失重特性^[5]。Nowicki 等人对污泥热解动力学进行了研究^[6]。由于污泥的成分复杂, 受热分解过程中反应多样, 样品来源、温度、反应气氛等影响因素很多, 城市污水污泥热解过程及机理的基础理论有待进一步探索。

本研究的目的是通过不同反应气氛的热重实验, 对比污泥热解、气化和燃烧反应特性, 考察升温速率对热解过程的影响, 采用 TG-FTIR 联用技术分析热解气体析出规律, 选择 Coats-Redfern 积分法对

污泥热解的热重曲线进行线性拟合, 研究表观动力学特性, 以期对污泥热解的理论研究及工艺开发提供参考依据。

1 实 验

实验选用城市污水污泥样品 (以下简称污泥样品) 取自北京市清河污水处理厂, 经研磨后使其全部通过 80 目标准筛, 然后放于烘箱, 在 105 $^{\circ}C$ 干燥 24 h 后置于玻璃干燥器中备用。污泥样品的工业分析和元素分析如表 1 所示。

实验在 Perkin Elmer 公司产的 Pyris Diamond TG-DTA 热分析仪上进行, 温度按设定程序从室温升至 900 $^{\circ}C$, 升温速率为 10~40 $^{\circ}C/min$, 样品量为 8 mg 左右。实验中所用 N_2 、 CO_2 和 O_2 均为高纯气体 (纯度 $\geq 99.995\%$), 气体流量设置为 100 mL/min 。TG-FTIR 联用仪器是由 NETISCH 公司产的 STA409 C 型热重及差热分析仪和 Nicolet 公司产的 NEXUS 670 型傅里叶变换红外光谱仪两部分组成, 样品量为 20 mg 左右。FTIR 的检测器是 DTGS 采样参数中分辨率为 4 cm^{-1} 、扫描方式为双面双向、扫描次数为 32 次, 光谱测量范围是 400~4 000 cm^{-1} 之间。每组实验均进行重复性验证以确保结果的可靠性。

表 1 污泥样品的工业分析和元素分析

| 工业分析 /% | | | | 元素分析 /% | | | | |
|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| M_{ad} | A_{ad} | V_{ad} | FC_{ad} | C_{ad} | H_{ad} | N_{ad} | S_{ad} | O_{ad} |
| 5.92 | 25.02 | 59.29 | 9.77 | 36.86 | 5.02 | 6.58 | 0.90 | 19.70 |

2 结果与讨论

2.1 气氛的影响

图 1 和图 2 为污泥样品在 N_2 、 CO_2 、 N_2 和 O_2 混

合气体 (记为 $N_2 + O_2$ 其中 N_2 和 O_2 的体积比为 4:1) 3种气氛下的 TG和 DTG曲线, 实验中升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。研究表明, 污泥在 N_2 气氛下发生热解反应, 在 CO_2 气氛下主要发生气化反应 (即在 CO_2 气氛中的部分氧化反应), 在 O_2 或空气气氛下主要发生燃烧反应。由图可知, 在 $N_2 + O_2$ 气氛下, 污泥样品中所含的挥发分在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 之后开始析出, 继而发生挥发分和固定碳的燃烧, 在 $580\text{ }^\circ\text{C}$ 时基本燃尽。在 N_2 气氛下, 污泥样品中所含的有机物质发生转化和分解, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时热解反应基本完成。在 CO_2 气氛中, 污泥样品发生挥发分析出、分解和气化等一系列复杂反应, 当温度升至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时反应还在继续。

对应的温度为 $330\text{ }^\circ\text{C}$; 相对于燃烧和热解反应, 气化反应的最大失重速率略低, 为 $2.809\text{ } \%/ \text{min}$; 对应的温度为 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 。污泥样品燃烧、热解和 3种反应的最大失重速率从高到低依次为 燃烧 > 热解 > 气化, 反应终止时的总失重率分别为 73.61% 、 59.57% 和 56.48% (wt)。

表 2 污泥样品在 N_2 、 CO_2 和 $N_2 + O_2$ 气氛中反应的特征参数

| 气体 | $T_i/^\circ\text{C}$ | $T_m/^\circ\text{C}$ | $T_f/^\circ\text{C}$ | $DTG_{max} / \%/ \text{min}^{-1}$ | 失重率 /% |
|-------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------------|--------|
| N_2 | 141.1 | 330 | 559.6 | 3.192 | 59.57 |
| CO_2 | 136.5 | 320 | 719.9 | 2.809 | 56.48 |
| $N_2 + O_2$ | 137.1 | 517 | 583.2 | 4.563 | 73.61 |

热解和 3种 DTG曲线呈现两个峰值, 其中热解反应最大失重速率高于气化反应最大失重速率。与本研究实验方法和条件相似的文献 [8] 中报道, 所用样品在主要热解阶段中, DTG曲线表现出面积较宽的单一峰值。可见, 污泥热解过程受样品来源、所含物质及成分比例的影响。在 $N_2 + O_2$ 气氛中, O_2 的存在有利于有机物的分解和转化, 但是由于固定碳燃烧需要足够高的温度, 污泥燃烧工艺所需温度较高, 因此热解温度低于燃烧所需温度。

2.2 升温速率的影响

图 3和图 4为氮气气氛中污泥样品在不同升温速率下的 TG和 DTG曲线。由图可以看出, 升温速率影响热解反应失重速率。随着升温速率的提高, DTG曲线的峰值增加, 即热解失重速率加快。当升温速率 β 由 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 增加到 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 $40\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 热解最大失重速率由 $3.18\text{ } \%/ \text{min}$ 提高到 $6.38\text{ } \%/ \text{min}$ 和 $12.69\text{ } \%/ \text{min}$ 基本上和升温速率成正比。随着升温速率提高, 热解最大失重速率对应的温度 T_m 依次向高温方向移动 (从 $330.6\text{ }^\circ\text{C}$ 提高到 $356.1\text{ }^\circ\text{C}$)。这是因为污泥热解是吸热反应, 内部物质挥发和分解需要一定时间。实验中升温速率升高, 污泥样品在热天平中的反应时间缩短, 挥发和分解反应略有延迟, 因此所需温度相应提高^[9]。另外, 升温速率增加, 有利于反应速率提高, 但热解反应终止时的总失重率变化不大。

2.3 热解气体产物分析

采用 TG-FTIR系统, 将污泥样品在 N_2 气氛下以 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 在线检测污泥样品热解过程中析出气体产物的种类和数量随时间 (温度) 的变化。图 5为不同时刻的红外

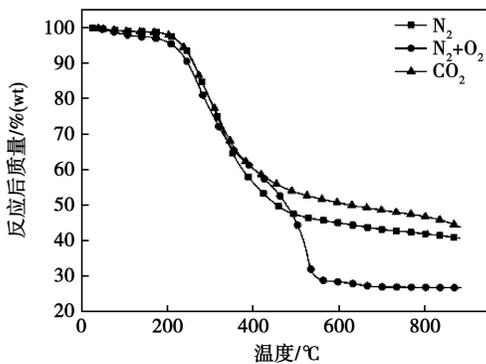


图 1 污泥样品在 N_2 、 CO_2 、 $N_2 + O_2$ 气氛下的 TG曲线

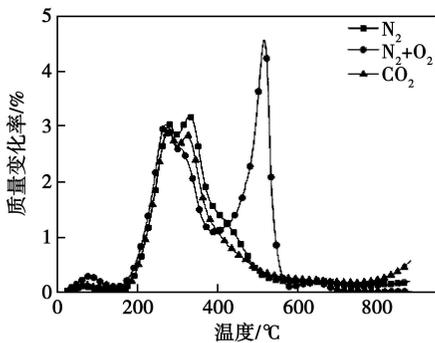


图 2 污泥样品在 N_2 、 CO_2 、 $N_2 + O_2$ 气氛下的 DTG曲线

由 TG和 DTG曲线可得出反应的特征参数^[7], 挥发分析出起始温度 $T_i(^\circ\text{C})$ 、最大失重速率 $DTG_{max} (\%/ \text{min})$ 及其对应的温度 $T_m(^\circ\text{C})$ 、挥发分析出终止温度 $T_f(^\circ\text{C})$ 、热重实验终止时最终失重率即总失重率 Weight loss(%), 如表 2所示。污泥样品燃烧反应的最大失重速率为 $4.563\text{ } \%/ \text{min}$ 对应的温度为 $517\text{ }^\circ\text{C}$; 热解反应最大失重速率为 $3.192\text{ } \%/ \text{min}$

谱图, 可以分析温度对气体产物析出的影响。表 3 为主要热解气体 (CO₂、H₂O、CO 和 CH₄) 的红外吸收光谱特征。

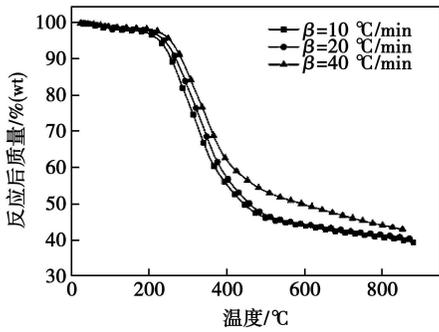


图 3 N₂ 气氛下污泥样品不同升温速率的 TG 曲线

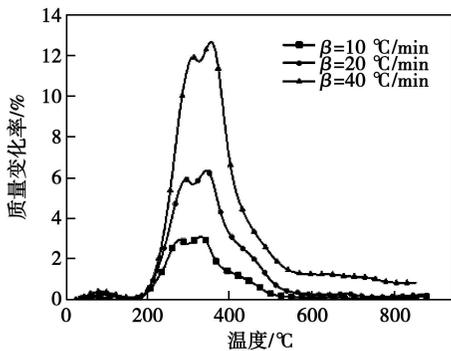


图 4 N₂ 气氛下污泥样品不同升温速率的 DTG 曲线

由图 5 可知, 在 150 °C 之前, 析出大量的 H₂O (波数为 4 000 ~ 3 400、2 000 ~ 1 270、730 ~ 500 cm⁻¹) 和少量的 CO₂ (波数为 2 400 ~ 2 250、700 ~ 600 cm⁻¹); 在 350 °C 左右, 热解反应释放出来的气体成分复杂, 包括大量 CO₂ 和少量的 H₂O、CH₄ (波数为 3 100 ~ 2 800、1 500 ~ 1 300 cm⁻¹) 和 CO (波数为 2 250 ~ 2 000 cm⁻¹) 等; 随着温度的升高, CO 气体量逐渐增加而 CH₄ 析出量明显减少; 在 800 °C 之后, 实验过程中主要析出气体为 CO₂。

结合热重和红外谱图可知, 在所述实验条件下, 污泥样品受热分解过程的主要反应阶段位于 200 ~ 560 °C 之间, 加热到 600 °C 时失重率下降趋势不再明显, 热解过程基本完成。热解过程中首先析出的是 H₂O 和 CO₂, 接着是 CH₄ 和 CO, 其中在 100 ~ 200 °C 之间释放出大量的 H₂O 主要是由样品中自由水和化学结合水的损失引起。CH₄ 在 300 °C 开始析出, 到 600 °C 左右基本释放完毕。随着温度升高,

350 °C 左右开始有 CO 出现, 且含量逐渐增加, 在 700 °C 左右达到最大。每个阶段都有 CO₂ 析出, 其含量变化主要分为两个阶段即 200 ~ 400 °C 和 700 ~ 900 °C。

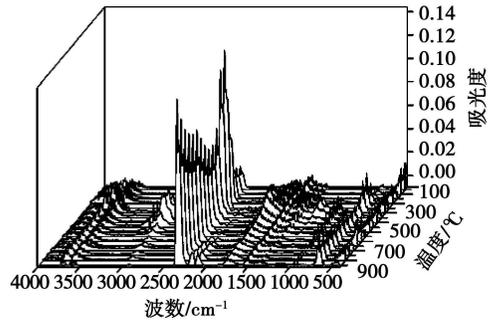


图 5 污泥样品在 N₂ 气氛中热解气体产物的红外谱图

3 热解动力学分析

根据热重曲线, 对污泥热解过程进行动力学研究, 可以构建热解表观反应动力学模型, 求解主要反应动力学参数, 表观活化能 (E) 和频率因子 (A)。本研究采用 Coats Redfern 法^[10], 通过对温度积分的近似推导得:

$$\begin{aligned} & \text{当 } n=1 \text{ 时:} \\ & \ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] \\ & = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \\ & \text{当 } n \neq 1 \text{ 时:} \\ & \ln \left[\frac{1-(1-\alpha)^{(1-n)}}{T^2(1-n)} \right] \\ & = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \end{aligned}$$

式中: α —相对失重率, %; T —温度, K; A —频率因子, min⁻¹; R —气体常数, 8 314 J/(K·mol); β —升温速率, K/min; E —表观活化能, kJ/mol; n —反应级数。

因为 $2RT/E \ll 1$, 积分方程中 $(1-2RT/E) \approx 1$, 则 $\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right]$ 或 $\ln \left[\frac{1-(1-\alpha)^{(1-n)}}{T^2(1-n)} \right]$ 对 $1/T$ 做图可得一条直线, 由直线斜率和截距即可求出 E 和 A 。

研究表明, 污泥热解过程是许多相互竞争或平

行反应的综合反映,不能用单一的机理函数进行描述^[11]。由图3和图4可知,根据DTG曲线的峰值变化将热解失重过程划分为两个阶段,即140~320℃及320~600℃两个反应阶段,假设两个反应阶段与两个独立、连续的平行反应相对应,分别采用不同反应级数,按照上述积分方程进行计算和拟合。不同升温速率下污泥样品热解反应级数、表观活化能和频率因子的计算结果如表3所示。

表3 污泥样品在不同升温速率下的动力学参数计算结果

| $\beta / K \cdot \text{min}^{-1}$ | n_1 | $E_1 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | A_1 / min^{-1} | 相关系数 | n_2 | $E_2 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | A_2 / min^{-1} | 相关系数 |
|-----------------------------------|-------|---|-------------------------|-------|-------|---|-------------------------|-------|
| 10 | 1 | 87.88 | 9.65×10^7 | 0.996 | 2 | 79.91 | 6.64×10^5 | 0.981 |
| 20 | 1 | 91.89 | 2.98×10^8 | 0.994 | 2 | 82.50 | 1.51×10^6 | 0.981 |
| 40 | 1 | 93.25 | 5.39×10^8 | 0.997 | 2 | 61.68 | 4.04×10^4 | 0.968 |

4 结论

采用TG-FTIR系统对城市污水污泥热解过程进行了研究,获得了城市污水污泥热解特性参数及气体析出规律:

(1)城市污水污泥在 N_2 、 CO_2 和 $N_2 + O_2$ 气氛中分别发生热解、气化和燃烧反应过程,其特征参数不同,热解反应主要温度范围为200~560℃,在600℃时基本完成。

(2)在 N_2 气氛中进行了不同升温速率的城市污水污泥热解反应,随着升温速率的提高,热解反应最大失重速率相应提高,对应的温度增加,反应终止时的总失重率变化不大。

(3)城市污水污泥热解析出气体成分复杂,主要有 H_2O 、 CO_2 、 CO 以及 CH_4 等烃类物质,不同气体的析出时间和温度不同,首先析出的是 H_2O 和 CO_2 ,然后是 CH_4 和 CO 。

(4)对城市污水污泥热解过程进行动力学分析,求解了表观活化能和频率因子。城市污水污泥热解反应的不同反应阶段具有不同反应机理和动力学参数,表观活化能在60~100 kJ/mol范围内。升温速率对表观活化能和频率因子的影响不大。

参考文献:

[1] FYTILID ZABANIOTOU A Utilization of sewage sludge in EU

由此可见,污泥样品热解过程中,不同升温速率以及相同升温速率中不同反应阶段的反应机理和动力学方程不同。同一个热解反应,挥发分的析出分成两个不同的反应阶段,分别遵循一级和二级反应动力学模型。该样品热解反应表观活化能在60~100 kJ/mol范围内。升温速率对表观活化能和频率因子的影响不大。

application of old and new methods: a review [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 2008 12: 116-140

[2] BASSLAKIS R CARANGELOR M WOJTIOW ICZMA TG-FTIR analysis of biomass pyrolysis [J]. *Fuel* 2001, 80(12): 1765-1786

[3] 刘文铁,王淑彦,陆慧林,等.污泥的热解动力学及机理研究[J]. *热能动力工程*, 2006 21(5): 529-531.

[4] 李海英,张书廷,赵新华.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

[5] CALVO L F OTERO M JENKINS B M et al Heating process characteristics and kinetics of sewage sludge in different atmospheres [J]. *Theochnica Acta* 2004 409(2): 127-135.

[6] NOWICKI L STOLAREK P OLEWSKI T et al Mechanism and kinetics of sewage sludge pyrolysis by thermogravimetry and mass spectrometry analysis [J]. *Chemical and Process Engineering* 2008 29(3): 813-825

[7] 陈晓平,顾利锋,韩晓强.污泥及其与煤混合物的热解特性和灰熔融特性[J]. *东南大学学报(自然科学版)* 2008 38(6): 1038-1043

[8] THIPKHUNTHOD P MEEYOO V RANGSUNVIGIT P et al Pyrolytic characteristics of sewage sludge [J]. *Chemosphere* 2006 64(6): 955-962

[9] 王俊琪,方梦祥,骆仲决,等.煤的快速热解动力学研究[J]. *中国电机工程学报*, 2007 17: 18-22

[10] COATS A W REDFERN J P Kinetic parameters from thermogravimetric data [J]. *Nature* 1964 201(4): 68-69

[11] FOMTR FULLANA A CEMESA J Kinetic models for the pyrolysis and combustion of two types of sewage sludge [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2005 74(1-2): 429-438

udes and number of waves placed in parallel with the amplitude of the wall surface waves serving as the small value and established was an approximate analytic model. On this basis a velocity distribution expression was obtained and the relationship between the flow rate and the drag force coefficient as well as between the amplitude and number of the wall surface waves was investigated. It has been found that the flow rate will increase with an increase of the amplitude and wave number while the drag force of the wall surface will change differently with the magnitude of the relative wave number of the two plates and their amplitude as well as wave number. Key words: corrugated passage; laminar flow; flow rate; resistance coefficient

固体氧化物燃料电池—燃气轮机混合动力系统的热力学分析 = Thermodynamic Analysis of a Solid Oxide Fuel Cell Gas Turbine Hybrid Power System [刊, 汉] / LI Yang, WENG Yiwu, ZHAO Zhenke (Education Ministry Key Laboratory on Power Machinery and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China, Post Code: 200240) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power — 2010, 25(6). — 672 ~ 676

With a bottom layer solid oxide fuel cell gas turbine hybrid power system (SOFC-GT) serving as the object of study, established was a modularization simulation model and verified was the model in question by utilizing the test data. By making use of the model, the thermodynamic performance of the system and its major components was studied with various coal gases and biomass gas serving as the fuel and the influence of fuel constituents on the system performance was analyzed. The research results show that the CH_4 and CO content of the fuel exercise a relatively big influence on the system performance. Although the efficiency of the solid oxide fuel cells is far higher than that of conventional heat engines, they are still the components in the system having a maximum exergy loss. Key words: solid oxide fuel cell; biomass gas; fuel cell gas turbine hybrid power cycle; syngas

城市污水污泥热解特性及动力学研究 = Pyrolysis Characteristics and Kinetic Study of Urban Sewage Water and Sludge [刊, 汉] / LU Xiulu (Postgraduate College, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, Post Code: 100190), LU Qinggang, ZHAO Ke (Engineering Thermophysics Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, Post Code: 100190) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power — 2010, 25(6). — 677 ~ 680

An experiment was made of the urban sewage water and sludge by using a thermogravimetric analyzer and a Fourier infrared spectrum device, and its reaction process and gas products released were observed. In this connection, the solutions to the pyrolysis apparent kinetic parameters were sought. It has been found that the pyrolysis gasification and combustion reactions occurring to the sludge sample in the N_2 , CO_2 and $\text{N}_2 + \text{O}_2$ atmosphere have different characteristic parameters in the reaction processes. The main pyrolysis temperatures in the N_2 atmosphere range from 200 to 560 °C and the reaction process basically comes to an end at 600 °C. With an increase of the temperature rise speed, the maximum pyrolysis weight loss speed will increase. The pyrolysis process of the sludge sample in the N_2 atmosphere will separate out H_2O , CO_2 , CH_4 and CO in turn. Different reaction phases in the pyrolysis process of the sludge sample have different reaction mechanisms and kinetic parameters and the apparent activation energy is within a range from 60 to 100 kJ/mol. Key words: sludge; pyrolysis; thermogravimetric analysis; atmosphere; temperature rise rate; apparent kinetics