

新能源动力技术

文章编号: 1001-2060(2015)04-0090-06

# 制药污泥的热解特性及动力学研究

王山辉, 刘仁平, 赵良侠

(河北科技大学 环境科学与工程学院 河北 石家庄 050000)

**摘要:** 采用差热-热重分析法对不同反应条件下的制药污泥热解特性及动力学规律展开研究。结果表明: 制药污泥的热解过程经历失水、有机物分解和碳化3个阶段; 制药污泥在不同升温速率(5、10和20 °C/min)下的TG(热重分析)和DTG(TG的一次微分)曲线的趋势大致相同, 但是随着升温速率的增加, TG和DTG曲线向高温区移动。通过FLynn-Wall-Ozawa法和Šatava-Šesták法对污泥主要反应阶段进行热解动力学分析, 得出当转化率为0.9时, 活化能最大为150.75 kJ/mol; 当转化率为0.6时, 活化能最小为68.93 kJ/mol; 污泥的热解反应在280~360 °C时的活化能为85.67 kJ/mol, 最概然机理函数为 $[-\ln(1-\alpha)]^3$ ; 在640~700 °C时的活化能150.42 kJ/mol, 最概然机理函数为 $(1-\alpha)^{-1}-1$ 。

**关键词:** 制药污泥; 热重分析; 活化能; 最概然机理函数  
中图分类号: TQ16 文献标识码: A  
DOI: 10.16146/j.cnki.rndlge.2016.10.016

## 引言

制药行业废水处理过程中产生大量的制药污泥, 制药污泥成分复杂, 含有大量水分、难降解的有机物、重金属和盐类以及少量的病原微生物和寄生虫卵等, 处置不当可能严重的破坏环境, 影响人类健康。如果随处堆放或直接填埋, 则将会使有害物质从污泥到达土壤, 然后污染农作物最后摄入人体, 会对生态环境和人体健康造成二次污染<sup>[1]</sup>。目前, 制药污泥已经被列入《国家危险废物名录》, 属于HW02 医疗废物类别。

传统的污泥处理方法包括垃圾填埋场、海洋倾倒、土地利用和焚烧等<sup>[2]</sup>。但是存在能源浪费和环境破坏问题。污泥热解与传统的污泥处理方法相比, 它既可以生产燃料(焦炭、石油和天然气), 又可以避免有毒的有机化合物的形成。目前对于含油污泥、造纸厂污泥、制革厂污泥以及城市污水厂的污泥热解特性和动力学规律研究比较多<sup>[3-6]</sup>, 一般采用不同的动力学模型及各种动力学方法求其活化能E和频率因子以及最概然机理函数, 然而对于制药行业污泥的热解特性和动力学研究很少。

为此本实验对某制药厂产生的污泥进行热重实验, 通过污泥的TG、DTG曲线, 分析污泥的热解过程和特征; 再通过FLynn-Wall-Ozawa法计算反应活化能、Šatava-Šesták法推断其最概然机理函数及动力学参数, 探讨其热解反应机理, 这些为其资源化利用提供理论支持。

## 1 实验

### 1.1 原料

实验所用样品是经过晾晒后的污泥。样品通过粉碎机粉碎, 再经过筛分分离, 使粒度小于100目, 然后放于烘箱, 在105 °C条件下干燥24 h后置于玻璃干燥器中。测定污泥工业分析、元素分析以及热值结果如表1所示。

表1 污泥基本特性分析

Tab. 1 Analysis of the basic characteristics of sewage sludge

样品	工业分析/%				低位热值 /J · kg <sup>-1</sup>	元素分析/%				
	M <sub>d</sub>	V <sub>d</sub>	A <sub>d</sub>	FC <sub>d</sub>		C <sub>d</sub>	H <sub>d</sub>	O <sub>d</sub>	N <sub>d</sub>	S <sub>d</sub>
制药污泥	6.80	43.05	45.12	5.03	4 478	20.170	3.521	18.874	3.262	2.803

注: d: 干燥基

收稿日期: 2015-12-11; 修订日期: 2016-05-03  
基金项目: 河北省高等学校科学技术研究优秀青年基金资助项目(Y2011107)  
作者简介: 王山辉(1990-), 男, 河南信阳人, 河北科技大学在读研究生。  
通讯作者: 刘仁平(1980-), 男, 湖北天门人, 河北科技大学副教授。

## 1.2 实验方法

称取样品 4 mg 左右置于仪器天平支架上的坩埚内, 控制  $N_2$  流量为 30 mL/min, 分别以 5、10 和 20  $^{\circ}C/min$  的升温速率从 35  $^{\circ}C$  升至 1 000  $^{\circ}C$ , 使用岛津 DTG-60H 热分析仪进行实验。

## 1.3 动力学分析

热解的反应速度是升温速率、加热温度及热解产物共同作用的函数。热解过程包括许多串行和并行的化学过程, 反应过程较为复杂, 根据化学反应中的质量守恒定律、Arrhenius (阿伦尼乌斯) 方程以及微商法, 国内外许多专家学者都对热解过程进行了理论研究, 并得出了多种动力学模型<sup>[7-9]</sup>。本实验主要采用 Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 法和 Šatava-Šesták 法对污泥的热解过程进行动力学分析。

### 1.3.1 FWO 方法

参考 Flynn-Wall-Ozawa 法<sup>[10-11]</sup>, 得到 Ozawa 公式:

$$\lg(\beta) = \lg\left[\frac{AE}{RG(\alpha)}\right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (1)$$

用  $\lg(\beta)$  对  $1/T$  作图, 则  $-E/R$  为斜率, 可以计算出该反应进程的活化能  $E$ 。与其它方法相比, 它避免了因反应机理函数假设的不同而可能带来的误差。

### 1.3.2 Šatava-Šesták 法

Šatava-Šesták 法推导严密、判断有据, 适用于研究非等温固相热分解动力学<sup>[12-13]</sup>。制药污泥的热解反应速率方程为:

$$\lg[G(\alpha)] = \lg\left(\frac{AE}{\beta R}\right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (2)$$

式中:  $\beta$ —升温速率,  $K/min$ ;  $A$ —频率因子,  $min^{-1}$ ;  $R$  的值为 8.314  $J/(mol \cdot K)$ ;  $\alpha$ —转化率, %;  $T$ —温度,  $K$ ;  $E$ —表观活化能,  $kJ/mol$ ;  $G(\alpha)$  是 30 个常用的机理函数的积分形式。

对于固定升温速率下的热解, 选取 30 个常用的机理函数的积分形式  $G(\alpha)$  利用 Šatava-Šesták 方法<sup>[14]</sup>, 其中  $\lg(AE/\beta R)$  与温度无关,  $\lg[G(\alpha)]$  对  $1/T$  必然是一直线, 通过线性拟合可以得到反应活化能  $E$  及表观频率因子  $A$ , 该方法的优点是只需要一条热重曲线就可以实现对样品的动力学分析, 但

是可能同时存在数个相关性较好, 但每个机理函数所求得活化能相差较大的情况。这时就需要结合 Ozawa 进行校正, 得到最概然机理函数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热重

图 1 为制药样品在 10  $^{\circ}C/min$  升温速率下的失重 TG 和微分热重 DTG 曲线。

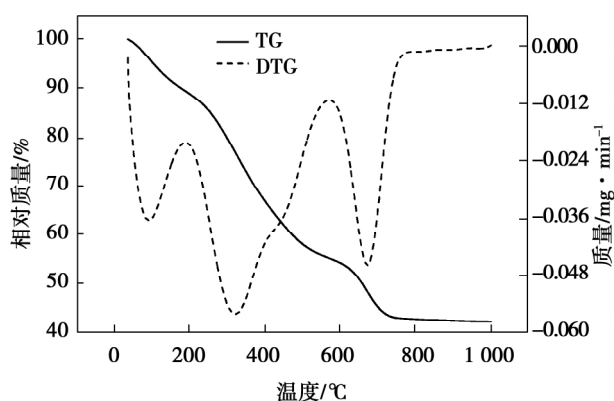


图 1 样品在 10  $^{\circ}C/min$  升温速率下的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 1 The TG and DTG curves of the sample under 10  $^{\circ}C/min$  heating rate

由图 1 可知, 制药污泥热解反应分为 3 个阶段。该制药污泥的热解过程经历失水、有机物分解和碳化 3 个阶段; 失水阶段为 35 ~ 200  $^{\circ}C$ , 失重率约为 11%; 第 2 阶段为有机物分解阶段, 温度范围为 200 ~ 800  $^{\circ}C$ , 该阶段失重率为 55.8%, 是反应的主要阶段; 此阶段中 200 ~ 600  $^{\circ}C$  为污泥中脂肪类、蛋白质、糖类等有机物质的分解阶段, 600 ~ 800  $^{\circ}C$  为制药污泥中残余物质继续分解阶段; 第 3 个阶段是 800 ~ 1 000  $^{\circ}C$  的碳化阶段, 在此阶段中随着剩余物的缓慢分解, 最后剩下无机灰分和固定碳。

图 2 表示各个热解速率与反应过程有一定的相关性, 速率越小, 污泥的热解速率越慢, 达到质量平衡所需的时间越长。图 3 为制药污泥的 DTG 曲线, 随着热解升温速率的增大, 热重曲线的失重峰都向高温侧移动了 15 ~ 25  $^{\circ}C$ , 即在达到相同失重量的前提下, 升温速率越高, 所需热解温度越高; 在相同温度下, 升温速率越低, 热解越充分, 挥发分析出越多,

余重越少。随着升温速率的增加,DTG 曲线最大失重速率明显提高,在最大失重率处的温度也有所提高。这主要是因为升温速率增加,样品颗粒达到热解所需温度的响应时间变短,有利于热解<sup>[15]</sup>;另外升温速率也影响到样品之间和样品内外层之间的传热温差和温度梯度,从而导致热解滞后现象,致使曲线向高温侧移动<sup>[16]</sup>。

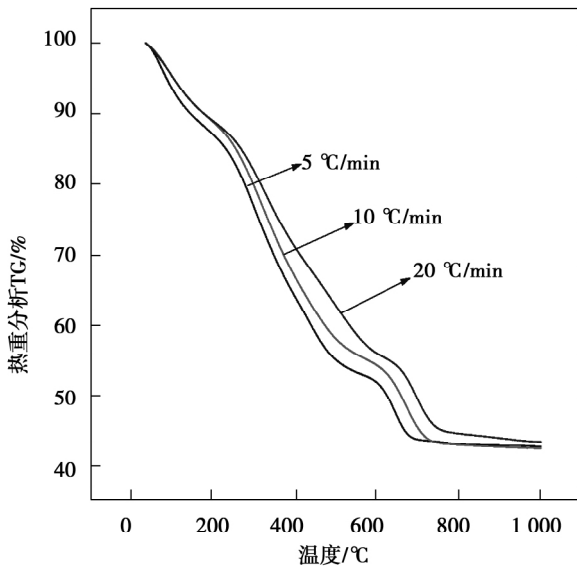


图 2 污泥的 TG 曲线

Fig. 2 The TG curve of the sludge

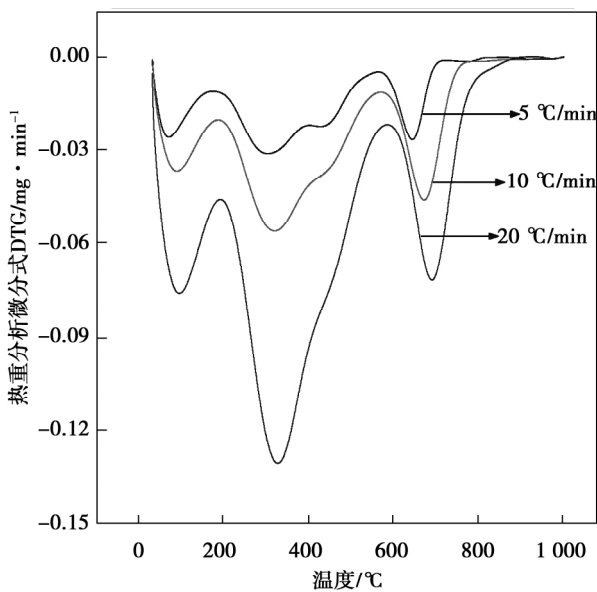


图 3 污泥的 DTG 曲线

Fig. 3 The DTG curve of the sludge

## 2.2 表观活化能 $E_a$ 的求取

采用 Flynn - Wall - Ozawa 法,对于不同升温速率  $\beta$  得到的热重曲线,在相同转化率  $\alpha$  时,  $\lg\beta$  对  $1/T$  作图,则有  $Y = a + bX$ ,其中  $a = -0.4567E/R$ ,  $b = \lg(AE/\beta G(\alpha)) - 2.315$ ;在转化率  $\alpha = 0.2 \sim 0.9$  范围内,每间隔 0.1 取值,得到的相关参数如表 2 和图 4 所示。

表 2 不同升温速率下制药污泥在转化率相同时的相关参数

Tab. 2 The related parameters of pharmacy sludge in the same conversion rate under the different heating rates

转化率	$a$	$b$	$E/kJ \cdot mol^{-1}$	$R^2$
0.2	-4 863.5	9.958 1	88.54	0.973 4
0.3	-5 088.3	9.708 8	92.63	0.995 5
0.4	-4 555.8	8.306 6	82.94	0.999 8
0.5	-3 892.6	6.822 5	70.86	0.988 9
0.6	-3 786.4	6.254 2	68.93	0.985 0
0.7	-3 860.7	5.954 4	70.28	0.999 7
0.8	-4 886.5	6.470 6	88.96	0.955 9
0.9	-8 280.7	9.712 6	150.75	0.994 2

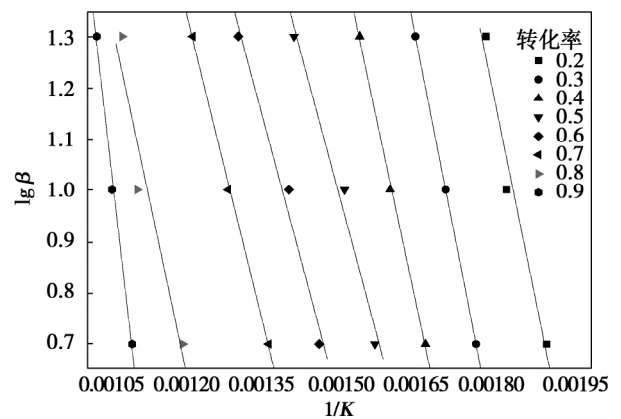


图 4 污泥不同转化率下  $\lg\beta$  与  $1/K$  的关系

Fig. 4 Log $\beta$  and  $1/K$  relationship under the different conversion rates

由表 2 可知,分别在不同的升温速率下(5、10 和 20 °C/min)选取不同的转化率,以  $1/K$  为横坐标,得出的表观活化能。在转化率为 0.9 时活化能

最大为 150.75 kJ/mol,此时相关性较好;当转化率为 0.6 时,活化能最小为 68.93 kJ/mol,相关系数为 0.985;当转化率在 0.2~0.4 时活化能相差不大;转化率为 0.5~0.7 时活化能相近,且小于在 0.2~0.4 时的活化能。

采用 Ozawa 法分析制药污泥除水分失重峰以外的失重峰进行分析。选取其波谷处的转化率,在热重曲线上读取相应数据,依据式(1)将  $\lg \beta$  对  $1/K$  作图并进行线性拟合,结果如图 5 和图 6 所示,动力学参数计算结果如表 3 所示。

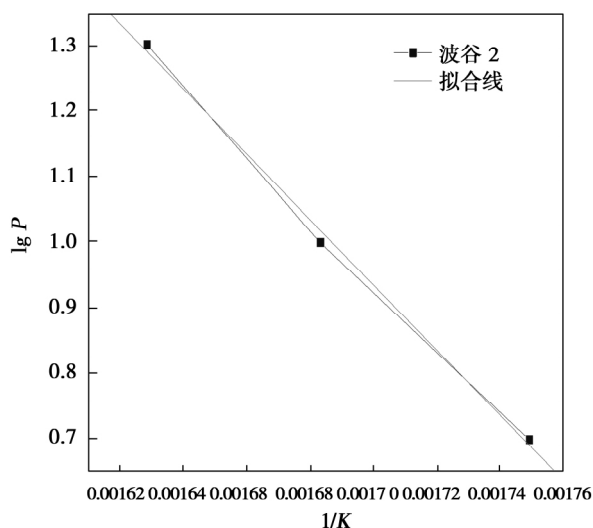


图 5  $\log \beta$  对  $1/K$  的关系图

Fig. 5  $\text{Log} \beta$  and  $1/K$  relationship

图 5 表示在第 2 个波谷处,转化率  $\alpha = 0.3225$ ,温度为 320.93 °C 时,制药污泥  $\lg \beta$  对  $1/T$  的关系图;图 6 表示在第 3 个波谷处,转化率  $\alpha = 0.8823$ ,温度为 672.75 °C 时,制药污泥  $\lg \beta$  对  $1/T$  的关系图。

表 3 制药污泥波谷处的动力学参数

Tab. 3 Pharmaceutical sludge kinetics parameters of wave trough

转化率	$a$	$b$	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$R^2$
0.3225	-4 982.5	9.4057	90.70	0.9971
0.8823	-8 280.9	9.7834	150.75	0.9930

### 2.3 最概然机理函数

前述的 Ozawa 法避开了反应机理函数的选择而直接求出  $E$  值,与其它方法相比,它避免了因反应

机理函数假设的不同而可能带来的误差,但是此方法的缺点在于无法缺点反应机理函数。故根据 Šatava – Šesták 法,选用  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的热重曲线,计算制药污泥除水分失重峰以外的失重峰进行分析,根据方程  $\alpha = m_0 - m/m_0 - m_\infty$  可以求出与之对应的  $\alpha$ ,在相应的区间中算出温度  $T$ ,将 30 个常用的机理函数的积分形式  $G(\alpha)$  代入,其中必然有  $\lg [G(\alpha)]$  与  $1/T$  构成一条直线,得出  $Y = a + bX$  的具体方程,其中  $a = -0.4567E/R$ ,  $b = \lg(AE/\beta R) - 2.315$ ;计算得出表观活化能  $E$  和表观频率因子  $A$ ,将计算得到的动力学参数数据与表 4 和表 5 中的数据进行比较,可选取最接近的为最概然机理函数,计算结果如表 6 所示。

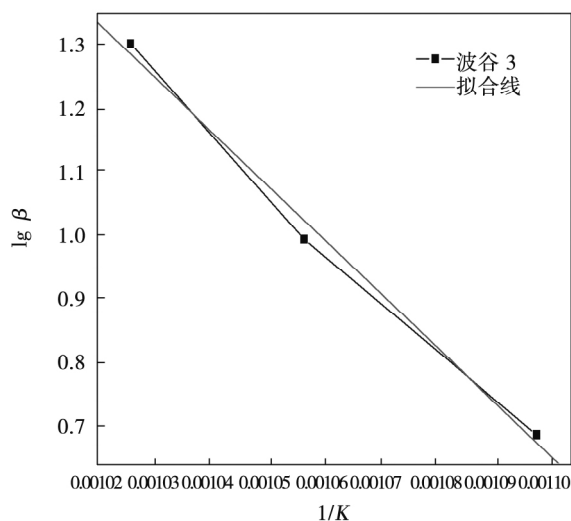


图 6  $\log \beta$  对  $1/K$  的关系图

Fig. 6  $\text{Log} \beta$  and  $1/K$  relationship

将表 3~表 5 中的数据进行对比,得到的结果如表 6 所示,通过热解动力学分析,得出结论如下:华北制药污泥的热解反应在 280~360 °C 时的活化能 85.67 kJ/mol,此时符合的最概然机理函数为  $[-\ln(1-\alpha)]^3$ ,在 640~700 °C 时的活化能 150.42 kJ/mol,此时符合最概然机理函数为  $(1-\alpha)^{-1} - 1$ 。

### 5 结论

通过对制药污泥在不同升温速率下热解反应过程的研究,得到如下结论:

表 4 制药污泥 280 ~ 360 °C 温度区间的  
30 种机理函数热解动力学参数

Tab. 4 Pharmaceutical sludge kinetic parameters  
under the mechanism of 30 kinds of functions in  
the 280 ~ 360 °C temperature range

机理 函数	a	b	E/ kJ · mol <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	LgA/ min
1	-2 584.5	3.350 3	47.05	0.997 4	2.912 6
2	-2 756.1	3.392 6	50.17	0.998 1	2.926 9
3	-2 818.7	2.863 9	51.31	0.998 4	2.388 5
4	-2 944.3	3.113 4	53.6	0.998 8	2.619 0
5	-736.07	0.778 3	13.4	0.998 8	0.886 0
6	-712.77	0.820 1	12.98	0.998 5	0.941 8
7	-2 370.3	1.951 5	43.15	0.996 7	1.551 3
8	-2 168.4	1.530 1	39.47	0.995 8	1.168 6
9	-1 568.6	2.225 2	28.56	0.999 2	2.004 3
10	-1 045.7	1.483 4	19.04	0.999 2	1.438 6
11	-784.30	1.112 6	14.28	0.999 2	1.192 7
12	-522.87	0.741 7	9.52	0.999 2	0.997 9
13	-6 274.4	8.900 7	114.22	0.999 2	8.077 8
14	-392.15	0.556 3	7.14	0.999 2	0.937 5
15	-3 137.2	4.450 3	57.11	0.999 2	3.928 4
<b>16</b>	<b>-4 705.8</b>	<b>6.675 5</b>	<b>85.67</b>	<b>0.999 2</b>	<b>5.977 5</b>
17	-1 425.5	1.640 1	25.95	0.998 5	1.460 8
18	-852.96	1.262 5	15.53	0.989 3	1.306 2
19	-1 054.4	1.497 5	19.19	0.994 2	1.449 1
20	-684.97	1.038 4	12.47	0.982 8	1.177 4
21	-1 472.1	1.556 7	26.8	0.998 8	1.363 4
22	-1 495.8	1.478 8	27.23	0.998 9	1.278 6
23	-1 292.3	0.998 9	23.53	0.997 4	0.862 2
24	-1 938.4	2.512 9	35.29	0.997 4	2.200 1
25	-646.13	0.837 6	11.76	0.997 4	1.001 9
26	-430.75	0.558 4	7.84	0.997 4	0.898 8
27	-323.06	0.418 8	5.88	0.997 4	0.884 1
28	-591.85	1.172 3	10.77	0.992 1	1.374 7
29	-1 884.1	2.847 5	34.3	1.000 0	2.547 0
30	-292.93	0.586 1	5.33	0.992 1	1.094 0

表 5 制药污泥 640 ~ 700 °C 温度区间的  
30 种机理函数热解动力学参数

Tab. 5 Pharmaceutical sludge kinetic parameters  
under the mechanism of 30 kinds of functions  
in the 640 ~ 700 °C temperature range

机理 函数	a	b	E/ kJ · mol <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	LgA/ min
1	-1 872.00	1.870 0	34.08	1.000 0	1.572 3
2	-2 800.80	2.763 7	50.99	0.998 7	2.291 0
3	-3 345.00	2.776 9	60.89	0.997 1	2.227 1
4	-4 532.60	4.219 9	82.51	0.993 6	3.538 2
5	-1 133.20	1.055 0	20.63	0.993 6	0.975 3
6	-920.09	0.883 5	16.75	0.996 0	0.894 3
7	-1 540.60	0.369 3	28.05	1.000 0	0.156 2
8	-1 249.50	0.121 5	22.75	1.000 0	-0.000 6
9	-3 336.80	3.871 5	60.74	0.988 0	3.322 8
10	-2 224.50	2.581 0	40.5	0.988 0	2.208 4
11	-1 688.40	1.935 8	30.74	0.988 0	1.683 0
12	-1 112.30	1.290 5	20.25	0.988 0	1.218 9
13	-1 334.70	15.486	24.3	0.988 0	15.335 2
14	-834.19	0.967 9	15.19	0.988 0	1.021 3
15	-1 249.50	7.743 1	22.75	0.988 0	7.621 0
16	-10 010	11.615	182.23	0.988 0	10.589 2
17	-1 840.2	1.767	33.5	0.996 0	1.476 8
18	-41.012	0.042 3	0.75	0.942 0	1.404 0
19	-206.49	0.211 2	3.76	0.984 0	0.870 9
20	-7.835 2	0.008 1	0.14	0.895 3	2.088 7
21	-2 266.30	2.110 0	41.26	0.993 6	1.729 3
22	-2 506.00	2.274 6	45.62	0.992 2	1.850 2
23	-936.00	0.935 0	17.04	1.000 0	0.938 4
24	-1 404.00	1.402 5	25.56	1.000 0	1.229 8
25	-468.00	0.467 5	8.52	1.000 0	0.771 9
26	-312.00	0.311 7	5.68	1.000 0	0.792 2
27	-234.00	0.233 8	4.26	1.000 0	0.839 2
28	-7 327.00	8.727 6	133.38	0.967 8	7.837 3
<b>29</b>	<b>-8 263.90</b>	<b>9.662 6</b>	<b>150.42</b>	<b>0.974 4</b>	<b>8.720 0</b>
30	-3 663.9	4.363 8	66.7	0.967 8	3.774 5

表 6 制药污泥在两个温度间的动力学参数及 Šatava – Šesták 模型

Tab. 6 Pharmacy sludge kinetic parameters and Šatava – Šesták model between the two temperatures

T/°C	机理函数 G/α	反应方程	E/kJ · mol <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	LgA/min
280 ~ 360	$[-\ln(1 - \alpha)]^3$	$Y = -4 705.8X + 6.675 5$	85.67	0.999 2	5.977 5
640 ~ 700	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$	$Y = -8 263.90X + 9.662 6$	150.42	0.974 4	8.720 0

(1) 制药污泥的热解过程经历失水、有机物分解和碳化 3 个阶段; 失水阶段为 35 ~ 200 °C, 失重率约为 11%; 第 2 阶段为有机物分解阶段, 是反应的主要阶段, 温度范围为 200 ~ 800 °C, 该阶段失重率为 55.8%; 第 3 个阶段是 800 ~ 1 000 °C 的碳化阶段, 随着剩余物的缓慢分解, 最后剩下无机灰分和固定碳;

(2) 制药污泥样品在不同升温速率下的 TG 和 DTG 曲线的趋势大致相同, 但是随着升温速率的增加, 试样的 TG 和 DTG 曲线向高温区移动。采用 Ozawa 法分析了污泥除水分失重峰以外的失重峰, 得出在转化率为 0.9 时, 活化能最大为 150.75 kJ/mol; 在转化率为 0.6 时, 活化能最小为 68.93 kJ/mol;

(3) 通过热解动力学分析, 制药污泥的热解反应在 280 ~ 360 °C 时的活化能 85.6 kJ/mol, 最概然机理函数为  $[-\ln(1-\alpha)]^3$ , 在 640 ~ 700 °C 时的活化能 150.42 kJ/mol, 最概然机理函数为  $(1-\alpha)^{-1}-1$ 。

参考文献:

[1] ZHANG Wei-jiang, YUAN Cheng-yong, XU Jiao, et al. Beneficial synergetic effect on gas production during co-pyrolysis of sewage sludge and biomass in a vacuum reactor [J]. *Bioresource Technology* 2015, 183: 255 - 258.

[2] LIU Huan, ZHANG Qiang, HU Hong-yun, et al. Influence of residual moisture on deep dewatered sludge pyrolysis [J]. *International Journal of Hydrogen Energy* 2014, 39(3): 1253 - 1261.

[3] 陈江, 黄立维. 造纸污泥热解特性及动力学研究 [J]. *环境科学与技术* 2006, 1(29): 87 - 88.  
CHEN Jiang, HUANG Li-wei. Papermaking sludge pyrolysis characteristics and kinetics study [J]. *Environmental Science and Technology* 2006, 1(29): 87 - 88.

[4] 王子曦, 李桂菊. 制革污泥热解动力学研究 [J]. *中国皮革*, 2008, 3(37): 34 - 38.  
WANG Zi-xi, LI Gui-ju. The study on dynamics of tanning sludge pyrolysis [J]. *China Leather* 2008, 3(37): 34 - 38,

[5] 胡艳君, 宁方勇. 城市污水污泥热解特性及动力学规律研究 [J]. *热能动力学工程* 2012, 2(27): 253 - 258.  
HU Yan-jun, NING Fang-yong. The research on urban sewage sludge pyrolysis characteristics and kinetics [J]. *Kinetics of Thermal Engineering* 2012, 2(27): 253 - 258.

[6] 彭文锋. 城市污泥热解特性和燃烧特性与动力学研究 [D]. 长沙: 湖南大学 2011.  
PENG Wen-feng. Urban sludge pyrolysis and combustion characteristics and kinetics study [D]. Changsha: Hunan University 2011.

[7] HU S, JESS A, XU M. Kinetic study of Chinese biomass slow pyrolysis: Comparison of different kinetic models [J]. *Fuel* 2007, 86(17 - 18): 2778 - 2789.

[8] CAPART R, KHEZAMI L, BURNHAM A K. Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose [J]. *Thermochimica Acta* 2004, 417(1): 79 - 89.

[9] HELSEN L, Bulck E. Kinetics of the low-temperature pyrolysis of chromated copper arsenate-treated wood [J]. *Analytical and Applied Pyrolysis* 2000, 53(1): 51 - 79.

[10] OZAWA T. B. Chem [J]. Soc. Jpn, 1965, 38(11): 1881 - 1886.

[11] FLYNN J H, WALL L A. J. Polym. Sci. Part B [J]. *Polymer Letters*, 1966, 4(5): 323 - 328.

[12] 农韦健. 枞酸热力学特性及其热分解动力学 [D]. 桂林: 广西大学 2012.  
NONG Wei-jian. Abietinic acid thermodynamics characteristics and kinetics of thermal decomposition [D]. Guilin: Guangxi University 2012.

[13] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学 [M]. 北京: 科学出版社 2008.  
HU Rong-zu, GAO Sheng-li, ZHAO Feng-qi, et al. Thermal analysis kinetics [M]. Beijing: Science Press 2008.

[14] DOLLIVER H, GUPTA S, NOLL S, et al. Antibiotic degradation during manure composting [J]. *Environ Qual* 2008, 37(3): 1245 - 1253.

[15] ALVAREZ E, MARROQUIN G, TREJO F, et al. Pyrolysis kinetics of atmospheric residue and its SARA fractions [J]. *Fuel* 2011, 90(12): 1 - 6.

[16] 邹树平, 吴玉龙, 杨明德, 等. 微藻热解特性及其动力学分析燃烧 [J]. *科学与技术* 2007, 13(4): 330 - 334.  
ZOU Shu-ping, WU Yu-long, YANG Ming-de, et al. Microalgae pyrolysis characteristics and kinetics analysis of combustion [J]. *Science and Technology* 2007, 13(4): 330 - 334.

附录 G(α) 30 种积分形式机理函数

函数序号	积分形式机理函数, G(α)
1	$\alpha^2$
2	$\alpha + (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha)$
3	$(1 - \frac{2}{3}\alpha) - (1 - \alpha)^{2/3}$
4 ~ 5	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^n (n = 2, \frac{1}{2})$
6	$[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]^{1/2}$
7	$[(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^2$
8	$[(1/(1 + \alpha))^{1/3} - 1]^2$
9	$-\ln(1 - \alpha)$
10 ~ 16	$[-\ln(1 - \alpha)]^n (n = \frac{2}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}, 2, 3)$
17 ~ 22	$1 - (1 - \alpha)^n (n = \frac{1}{2}, 3, 2, \frac{1}{3}, \frac{1}{4})$
23 ~ 27	$\alpha^n (n = 1, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4})$
28	$(1 - \alpha)^{-1}$
29	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
30	$(1 - \alpha)^{-1/2}$

(单丽华 编辑)

Heating Technology of Liaoning ,Shenyang Institute of Engineering ,Shenyang ,Liaoning ,China ,Post Code: 110136) ,LENG Jie ( Northeast Electric Power Research Institute co. ,LTD ,Shenyang ,Liaoning ,China ,Post Code: 110006) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2016 31( 10) . -79 ~ 83

In this paper ,the flow characteristics in structured pellet packed bed was numerically studied in order to quantitatively analyze the flow characteristics in the pore and the effects of the laminar flow in porous media with different particle Re numbers. Results show that when the particle Re is 12. 17 and 28. 88 ,the streamline is located on the pellets surface. With the particle Re of 105. 57 and 204. 74 ,streamline is no longer on the pellets surface because of the influence of the inertia force. Additionally ,there is an obvious backflow in the pore for the case with particle Re of 204. 74. **Key words:** porous media ,numerical simulation ,flow field ,packed bed

大型燃煤机组颗粒物与痕量元素的排放特性 = **The Particulate Matter and Trace Elements Emission Characteristics of Large Coal-fired Units** [刊 ,汉] PAN Si-wei ZHANG Kai ( Electric Power Research Institute of Guangdong Power Grid Corporation ,Guangzhou ,China ,Post Code: 510080) ,ZHANG Yu ,LIU Xiao-wei( State Key Laboratory of Coal Combustion ,Huazhong University of Science and Technology ,Wuhan ,China ,Post Code: 430074) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2016 31( 10) . -84 ~ 89

Particulate matter sampling tests were performed after the WFGD on the 1 000 MW and 660 MW units to study the emission characteristics of particulate matter ( PM) and trace elements at different conditions. Dekati Gravimetric Impactor ( DGI) sample system was used to collect the PMs distinguished to four stages. It is concluded that: the PM emission rises with the boiler due to the increases in the coal consumption and the combustion temperature. The trace elements are evidently enriched in fine particle matter; the enrichment order of trace elements is As > Cr > Pb ,proportion to the order of the volatileness. **Key words:** coal-fired unit ,particle matter ,traces elements ,emission characteristic

制药污泥的热解特性及动力学研究 = **Study on Pyrolysis Characteristics and Kinetics of Pharmacy Sludge** [刊 ,汉] WANG Shan-hui ,LIU Ren-ping ,ZHAO Liang-xia ( School of Environmental Science and Engineering , Hebei University of Science and Technology ,Shijiazhuang ,Hebei ,China ,Post Code: 050000) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2016 31( 10) . -90 ~ 95

The temperature difference-thermogravimetric method was employed to study the pyrolytic characteristics and dynamic law of sludge under different reaction conditions. Results showed that the pharmacy sludge pyrolysis process contains three weight loss stages: loss of moisture ,organic matter decomposition and carbonization. The TG and DTG curves under different heating rate( 5 °C /min ,10 °C /min ,and 20 °C /min) trend are roughly the same. But with the increase of heating rate ,TG and DTG curve has a tendency to move to the high temperature area. Flynn-Wall-Ozawa and Šatava-Šesták analysis method was used to explore pyrolysis kinetics of Pharmacy sludge main reaction stage. It was concluded that when the conversion rate is 0. 9 ,the activation energy would be as highest as 150. 75

kJ/mol. When the conversion rate is 0.6 ,The activation energy would be as lowest as 68.93 kJ/mol. Within the range of 280 ~360 °C reaction ,the activation energy of pharmacy sludge pyrolysis reaction is 85.67 KJ/mol ,with the most probable mechanism function of  $[-\ln(1-\alpha)]^3$ . In 640 ~700 °C reaction range ,the activation energy of pharmacy sludge is 150.42 KJ/mol ,and the most probable mechanism function is  $(1-\alpha^{-1})-1$ . **Key words:** pharmacy sludge ,thermogravimetric analysis ,activation energy ,most probable mechanism function

高风速及风突变对风力机柔性部件振动特性研究 = **Vibration Characteristics of Flexible Components of Wind Turbine due to High Speed Wind and Wind Gust** [刊 汉] DING Qin-wei ,LI Chun ( School of Energy and Power Engineering ,University of Shanghai for Science and Technology ,Shanghai ,China ,Post Code: 200093) , HAO Wen-xing ,YE Zhou ( Shanghai Key Laboratory of Multiphase Flow and Heat Transfer in Power Engineering , Shanghai ,China ,Post Code: 200093) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2016 ,31( 10) . - 96 ~ 103

Wind turbine suffers from complex environmental conditions and wind is the most important and direct factor that can affect the aerodynamic and structural characteristics. Abrupt wind speed change can lead to higher aerodynamic loads. In order to analyze the vibration characteristic of structure dynamics of wind turbine operating on a strong turbulent wind ,simulation was carried out based on NREL( National Renewable Energy Laboratory) 1.5 MW land-based wind turbine model. The structural dynamic model of wind turbine is flexible with the assumed mode discrimination that is established based on Kane method. Then this numerical model combines the wind field ,and aerodynamic model to form a dynamic model of an aero-elasticity coupling system ,in order to study the dynamic response of wind turbine blades and tower. The results show that adding coherent structure to turbulent flow results in higher wind speed change and stronger turbulent intensity compared to the basic turbulent wind. When the wind reaches ultimate speed ,wind rotors experience both in-plane and out-plane vibrations. With coherent structure added ,the vibration acceleration of rotors and tower increases several times. **Key words:** wind turbine ,coherent structure ,deflection ,vibration ,acceleration

基于支持向量机和 BP 神经网络的燃煤锅炉 NO<sub>x</sub> 排放预测 = **Modeling of NO<sub>x</sub> Emission from Coal Fired Boiler based on Intelligent Algorithm** [刊 汉] LI Peng-hui ( Hua Dian Electric Power Research Institute ,Hangzhou ,China ,Post Code: 310030) ,LIU Ran ,YU Ting-fang( Institute of thermal Energy and Power Engineering ,Nanchang University ,Nanchang ,China ,Post Code: 330031) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2016 ,31( 10) . - 104 ~ 108

Based on the experimental data of the thermal state in the 500 MW ~600 MW load range of a coal fired boiler ,BP neural network and support vector machine regression were used to model the NO<sub>x</sub> emission characteristics of a coal-fired power station. To address the problems of BP neural network ,the momentum method was adopted ,but for the prediction model of SVM ,the kernel function and the corresponding parameters  $c$  and  $g$  were selected through optimization. The average relative errors of the simulation results of the two models were 2.75% and 1.37% ,re-