

## 城市污水污泥热解和燃烧的实验研究

王美清<sup>1</sup>, 郁鸿凌<sup>1</sup>, 陈梦洁<sup>1</sup>, 沈丹丹<sup>1</sup>, 惠建明<sup>2</sup>, 耿秋红<sup>2</sup>

(1. 上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093; 2. 无锡亿恩科技股份有限公司, 江阴 214413)

**摘要:** 利用热重分析仪对城市污水污泥分别在氮气和空气气氛下进行热解和燃烧特性实验研究, 分析了污泥在不同气氛条件下热解及燃烧的反应机理, 并采用微分法确定了燃烧反应的机理方程, 求出污水污泥反应动力学参数活化能和频率因子. 实验研究的结果为污泥流化床焚烧炉的设计计算提供理论依据.

**关键词:** 城市污水污泥; 热重分析; 燃烧; 机理方程

**中图分类号:** TK 16      **文献标志码:** A

## Experimental Study on the Pyrolysis and Combustion of Municipal Sewage Sludge

WANG Mei-qing<sup>1</sup>, YU Hong-ling<sup>1</sup>, CHEN Meng-jie<sup>1</sup>, SHEN Dan-dan<sup>1</sup>

HUI Jian-ming<sup>2</sup>, GENG Qiu-hong<sup>2</sup>

(1. School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. Wuxi En Technology Limited Company, Jiangyin 214413, China)

**Abstract:** The pyrolysis and combustion properties of municipal sewage sludge were studied by using thermal gravimetric analyzer in nitrogen and air atmosphere. Then the pyrolysis and combustion reaction mechanism of sludge under different atmospheric conditions was analyzed. By using differential coefficient methods, the mechanical equation of combustion reaction and the kinetics parameter  $E$  and  $A$  were obtained. Some suggestions were given for the design of sludge fluidized bed incinerators.

**Key words:** municipal sewage sludge; thermal gravimetric analysis; combustion; mechanical equation

目前,城市污水污泥的热处理法因具有减容化、无害化、快速化、便利化、能源化等优点<sup>[1]</sup>将越来越受重视.针对污泥燃烧特性,流化床式污泥焚烧炉因具有燃烧效率高及易于对有害气体  $\text{SO}_2$  和

$\text{NO}_x$  的控制等优点得到了广泛的应用.据文献介绍,不少研究者均采用热重法对污泥热解、燃烧过程及动力学特性进行了研究,以获得其燃烧机理和特性.但是多数研究者将污泥热分解和燃烧直

收稿日期: 2013-04-11

第一作者: 王美清(1988-),女,硕士研究生.研究方向:节能与环保. E-mail: wang\_meiqing@sina.cn

通讯作者: 郁鸿凌(1953-),男,研究员.研究方向:节能与环保. E-mail: yuzhenyk@163.com

接假定为一级反应,通过预先设定反应机理模型进行数值拟合.由于污水污泥的灰分、挥发分都很复杂,简单的假设往往无法揭示污泥复杂的燃烧过程和机理.虽已有很多研究污泥燃烧动力学特性的文献,但污水的来源(如生活污水和造纸污泥)、污水的处理工艺(如“好氧”加“厌氧”、“厌氧”加“好氧”)和污泥的前期处理(如压滤)等决定着污泥的成分和性质,不同来源的污泥其成分和燃烧特性相差甚远.作者借鉴煤燃烧机理,采用热重实验方法对污泥热解和燃烧的失重过程及其特性进行了实验研究,并应用微分法进行拟合推断,得到不同温度区间的反应机理,对污泥焚烧设备的设计及燃烧工况的组织调整具有重要指导意义.

## 1 实验研究

### 1.1 实验样品

实验样品来自上海某污水处理厂,混合了生活污水和工业污水,污泥经过压滤处理形成泥饼.首先将污泥样品放在烘箱内,在 40 °C 温度状态下进行 12 h 的干燥处理,然后经过研磨、筛分成小于 200  $\mu\text{m}$  的粉末.样品的工业分析和热值见表 1.

表 1 污泥工业分析数据

Tab.1 Industry analysis data of sludge

| $M_{\text{ad}}/\%$ | $V_{\text{ad}}/\%$ | $A_{\text{ad}}/\%$ | $F_{\text{cad}}/\%$ | $Q_{\text{g,ad}}/(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$ |
|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|----------------------------------------------------|
| 7.63               | 43.10              | 49.27              | 0.00                | 786.5                                              |

### 1.2 实验设备与方法

实验用仪器是美国 TA 仪器公司制造的 TGAQ500 热重分析仪.实验初始温度为 30 °C,按设定的升温速率 20 °C/min 加热到 960 °C,实验获得了热重曲线 TG 和微商热重曲线 DTG.实验试样量控制在  $10 \pm 0.5 \text{ mg}$ ,热解实验在高纯的氮气气氛下进行,燃烧实验在高纯的空气气氛下进行,流量都是 60 mL/min.

## 2 实验结果与分析

### 2.1 污泥热解特性分析

图 1 为污泥热解的 TG 和 DTG 曲线,可见污泥的热解反应大致分成 3 个阶段.第一阶段为初始温度  $t$  加热到 200 °C 左右,为自由水和结合水的析出过程,此过程污泥的失重率  $W$  约为 9.64%,从污泥工业分析数据可知,污泥干基含水量是 7.63%,说

明在此阶段有微量挥发分析出.第二阶段在 200~580 °C 温度范围内,在此期间污泥中的绝大部分有机物发生分解并析出,且在 318 °C 出现最大挥发分析出速率.在 463 °C DTG 曲线(失重率微商  $DW$ )再次出现峰值,表明还有大量的挥发分析出.一般认为<sup>[1]</sup>,在 400 °C 以下发生热解的主要是污泥中脂肪族化合物(第一类有机物),由于该类化合物沸点较低,其主要分解为水、不凝性气体和部分焦油;而 400 °C 以上则为蛋白质以及糖类化合物(第二类有机物)的热解,通过肽键的断裂分解成小分子化合物.在主要失重区间内有两个速率峰的出现,体现这两类化合物热分解动力学的不同,在 463 °C 左右为第二类有机物热解速率达到最大.在 550~960 °C 温度区间内的第三阶段中,除了剩余有机物的继续分解和炭化,污泥中以碳酸盐为主的矿物质也发生分解<sup>[2]</sup>.碳酸盐成分主要是污水污泥自带的,也有部分来源于污泥压滤时的添加剂,最后残留不分解的是灰分,约占 50.8%.

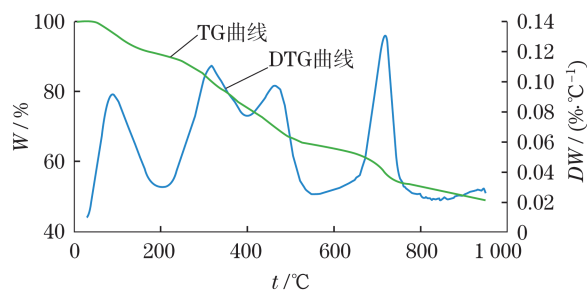


图 1 污泥热解的 TG 和 DTG 曲线

Fig.1 TG and DTG curves of sludge pyrolysis

### 2.2 污泥燃烧特性分析

图 2 为污泥燃烧的 TG 和 DTG 曲线,污泥燃烧过程也可以分为 3 个阶段:自由水和结合水的析出阶段、挥发分的析出和燃烧阶段、以碳酸盐为主的矿物质分解阶段.

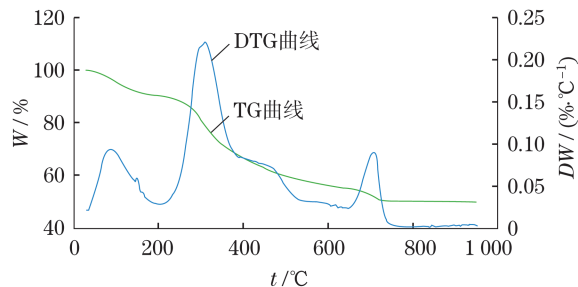


图 2 污泥燃烧的 TG 和 DTG 曲线

Fig.2 TG and DTG curves of sludge combustion

水的析出是一个挥发过程,污泥并未着火,与热解的第一阶段无异.挥发分析出及燃烧主要发生在210~530℃之间,称之为燃烧阶段.从图2可见,污泥在308℃左右出现最大挥发分燃烧速率,与热解DTG曲线基本对应,略有提前,说明在氧气气氛下催化了挥发分的热解和析出.在460℃左右出现一个小侧肩,此时第一类有机物分解基本完成,部分第二类有机物继续分解和燃烧.由于助燃气氛(空气)向内部扩散与燃烧产物气体向外扩散而相互阻碍,导致该阶段燃烧反应较缓慢.由参考文献[3]可知,在温度高于600℃时候,污泥中的碳酸盐会发生分解,可认为第三阶段是以碳酸盐为主的矿物质的分解阶段,矿物质的分解速度在700℃左右达到最大值.燃尽后的残留物达50.17%.根据工业分析数据可知,污泥中不可燃灰分占49.27%,可见,污泥燃烧反应中可燃物质的最终转化率超过99%.

### 2.3 污泥的热解与燃烧特性比较

如图3所示,对比热解和燃烧在第一阶段的失重率,在210℃内热解曲线和燃烧曲线基本上达到重合,同样的现象也出现在DTG曲线上,随着温度上升,燃烧的DTG曲线才与热解DTG曲线发生分离.证明此前失重率主要是自由水和结合水的挥发,样品还没有开始燃烧.之后开始迅速失重前的一个波谷值所对应的温度为着火点,则污泥的着火点约在210℃左右.进入第二阶段后,污泥燃烧的TG曲线在热解的TG曲线下方,即污泥燃烧的失重率高于热解的失重率,说明燃烧反应速率比热解反应速率大,这是由于氧气的催化作用加快了燃烧反应.燃烧的TG曲线在730℃后不再变化,此时燃烧反应已结束,可认为污泥的燃尽温度为730℃.热解和燃烧反应的最终残留物百分比几乎相等,由于固定碳在实验温度下可以燃烧但不会分解<sup>[1]</sup>,说明污泥中固定碳的含量几乎为零,这与工业分析结果相一致.

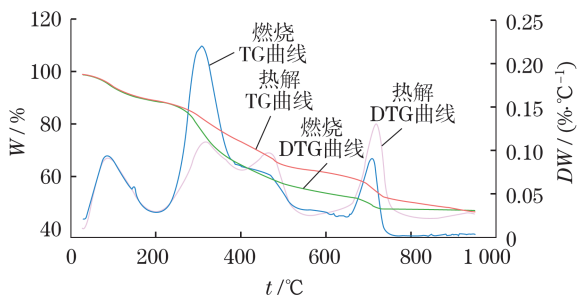


图3 污泥热解和燃烧的TG,DTG曲线对比

Fig.3 Comparison between TG and DTG curves of sludge pyrolysis and combustion

## 3 污泥燃烧动力学及机理分析

### 3.1 燃烧反应动力学参数的求解

对污泥燃烧动力学参数的求解,只研究污泥主要失重区,即燃烧过程的第二阶段.并根据燃烧的DTG曲线将其分为4个温度( $t$ )区间,即210~310℃、310~380℃、380~470℃和470~530℃.

根据污泥燃烧的TG和DTG曲线,利用微分方法可以求解污泥燃烧的反应动力学参数.气体和固体之间的反应速率可以表示为<sup>[2]</sup>

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = Ae^{-E/RT}f(\alpha) \quad (1)$$

式中, $\alpha$ 为污泥燃烧过程的失重百分比; $k$ 为反应速率常数; $A$ 为频率因子; $E$ 为活化能; $R$ 为气体常数; $T$ 为反应温度; $f(\alpha)$ 为未反应的反应物和反应速率之间的关系.由热重分析的TG曲线可以求得

$$\alpha = \frac{W - W_0}{W_{\max}} \quad (2)$$

式中, $W_0$ 是物质未反应时失重率,%; $W_{\max}$ 是物质反应结束时的失重率,%.

$$\frac{d\alpha}{dt} = d\left(\frac{W - W_0}{W_{\max}}\right)/dt = \frac{1}{W_{\max}} \frac{dW}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (3)$$

根据DTG曲线的定义, $DW = dW/dT$ ,并令 $\beta = dT/dt$ , $\beta$ 为升温速率,则式(3)可写成

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{DW}{W_{\max}} \beta \quad (4)$$

联立式(1)和式(4),得

$$\frac{DW}{W_{\max}f(\alpha)} = e^{-E/RT}A/\beta \quad (5)$$

两边取对数,得

$$\ln\{DW/[W_{\max}f(\alpha)]\} = -(E/RT) + \ln(A/\beta) \quad (6)$$

由式(6)的左端对 $1/T$ 作图,以文献[4]中不同的反应机理函数 $f(\alpha)$ 代入试探求解,选择能使 $\ln\{DW/[W_{\max}f(\alpha)]\}$ 与 $1/T$ 线性最佳,并且符合实际反应规律的函数作为污泥样品的燃烧机理函数.由回归直线的斜率可求出反应的活化能 $E$ ,由截距可求得频率因子 $A$ .用相关系数 $r$ 检验线性回归的效果, $r$ 的绝对值越接近1说明 $\ln\{DW/[W_{\max}f(\alpha)]\}$ 与 $1/T$ 的线性相关程度越高.表2(见下页)列出了4个温度区间的活化能 $E$ 、频率因子 $A$ 、反应机理函数和线性回归相关系数.4个温度区间的拟合曲线见图4(见下页),且令 $y = \ln\{DW/[W_{\max}f(\alpha)]\}$ , $x = 1/T$ .

表 2 污泥的燃烧动力学  
Tab.2 The combustion kinetics of sludge

| 区间 | 机理函数                  | $t/^{\circ}\text{C}$ | $E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $A/\text{min}^{-1}$ | $r$     |
|----|-----------------------|----------------------|-------------------------------------|---------------------|---------|
| 1  | $0.5\alpha^{-1}$      | 210~310              | 72.79                               | $2.56\text{E}+07$   | 0.988 7 |
| 2  | $0.25(1-\alpha)^{-3}$ | 310~380              | 105.49                              | $2.55\text{E}-09$   | 0.998 6 |
| 3  | $0.25(1-\alpha)^{-3}$ | 380~470              | 72.32                               | $1.23\text{E}-06$   | 0.997 9 |
| 4  | $0.25(1-\alpha)^{-3}$ | 470~530              | 140.71                              | $1.81\text{E}-11$   | 0.999 7 |

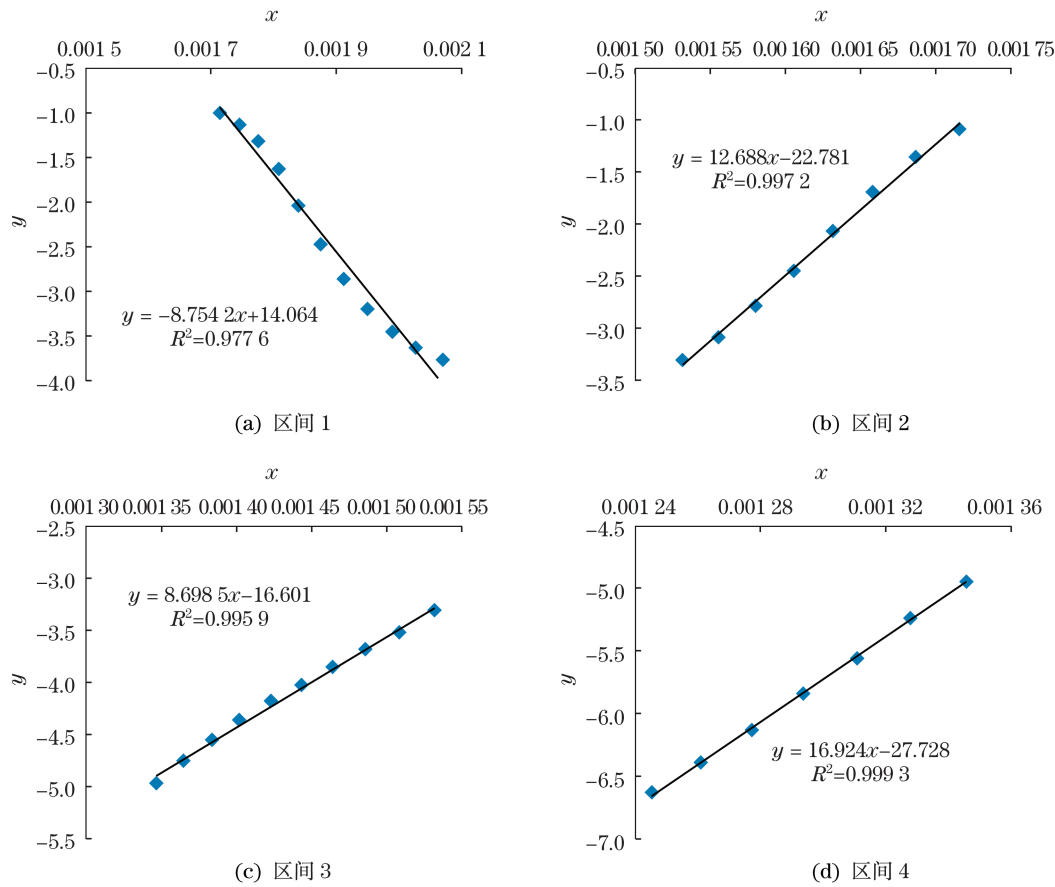


图 4 动力学拟合结果  
Fig.4 Dynamics fitting results

3.2 反应机理的分析

由表 2 可知在 210~310℃ 污泥燃烧的反应机理函数  $f(\alpha) = 0.5\alpha^{-1}$ , 属于一级反应; 在 310~530℃ 为  $f(\alpha) = 0.25(1-\alpha)^{-3}$ , 属于三级反应. 由燃烧反应的机理方程<sup>[5]</sup>

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$$

可以得到各燃烧反应温度区间反应机理方程, 在 210~310℃ 温度区间时,  $F(\alpha) = \alpha^2$ ; 在 310~530℃ 温度区间时,  $F(\alpha) = (1-\alpha)^4$ . 从机理方程可见, 在本实验条件下, 污泥燃烧反应表现为受指数函数控制.

在燃烧初期, 氧浓度是过量的, 挥发分可从污泥颗粒的表面及外层部分顺利析出, 此时燃烧速率主要取决于挥发分和氧燃烧的反应速率, 属于化学动力燃烧. 随着燃烧继续, 温度不断上升, 使反应速率加快. 另外, 燃烧反应也不断向污泥颗粒内部推进, 氧气向内部扩散与燃烧气体向外部扩散又相互阻碍, 此时总反应速率受扩散因素控制, 属于扩散燃烧.

根据污泥热解及燃烧特性的分析, 在污泥流化床焚烧炉的设计中, 在流态化组织、受热面布置、配风组织以及炉膛整体结构等方面都应采取相应的措施, 以保证充分、清洁的焚烧污泥.

(下转第 193 页)

- IEC 13660, Information technology-office equipment measurement of image quality attributes for hardcopy output-binary monochrome text and graphic images [S]. New York: American National Standards Institute, 2001.
- [3] 李不言. 加网线数对数字印刷品空间非均匀性质量的影响[J]. 包装工程, 2013, 34(1): 123-128.
- [4] 孔玲君, 刘真, 姜中敏. 基于 CCD 的数字印刷质量检测与分析技术[J]. 包装工程, 2010, 31(3): 92-95.
- [5] 陈路, 李小东. 基于数字图像处理的文字印刷质量检测算法研究[J]. 包装工程, 2007, 28(10): 125-126.
- [6] 于万波. 基于 MATLAB 的图像处理[M]. 北京: 清华大学出版社, 2008.
- [7] Steger C, Ulrich M, Wiedemann C. Machine vision algorithms and applications [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2008.
- [8] 李不言, 曾忠. 基于机器视觉的印刷品质量检测技术[J]. 机械工程师, 2010(6): 6-8.
- [9] 熊邦书, 雷鸽, 徐精华. 基于图像的线路板线宽测量系统的研制[J]. 半导体光电, 2008, 29(6): 945-948.
- [10] Buczynski L, Bieniewski A. Analyze of image quality parameters on laser printouts as proposal to extension standard ISO 13660 [C] // IS&T NIP20 International Conference on Digital Printing Technologies. Salt Lake City: Society for Imaging Science and Technology, 2004.
- [11] Briggs J C, Tse M K. Beyond density and color; print quality measurement using a new handheld instrument [C] // International Congress of Imaging Science. Tokyo: ICIS 02, 2002.
- (编辑: 金虹)

(上接第 188 页)

## 4 结 论

a. 研究的城市污水污泥具有含水量高、干基挥发分含量高、固定碳含量几乎为零的特点. 所以水分和挥发分是影响燃烧的主要因素, 而固定碳对燃烧的影响可以忽略不计, 说明污泥样品较难着火且热值低.

b. 污泥的热解和燃烧过程均可分为 3 个阶段. 热解过程包括自由水和结合水的析出、挥发分的析出、以碳酸盐为主的矿物质的分解; 燃烧过程包括自由水和结合水的析出、挥发分的析出和燃烧、以碳酸盐为主的矿物质分解.

c. 采用微分法求解污泥的燃烧反应机理方程及相应的动力学参数. 结果表明污泥燃烧过程主要失重区间的反应受指数函数控制, 先是动力燃烧, 其后逐渐过渡到扩散燃烧; 燃烧过程以挥发分的空间

燃烧为主, 因此, 在污泥焚烧炉设计时应予以考虑, 以提高燃烧效率, 降低污染排放水平.

### 参考文献:

- [1] 廖艳芬, 马晓茜. 城市污水污泥燃烧特性和动力学特性分析[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(3): 296-301.
- [2] 翟云波, 魏先勋, 曾光明, 等. 氮气气氛下城市污水厂污泥热解特性[J]. 现代化工, 2004, 24(2): 36-39.
- [3] Conesa J A, Marcilla A, Prats D, et al. Kinetic study of the pyrolysis of sewage sludge[J]. Waste Management & Research, 1997, 15(3): 293-305.
- [4] 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.
- [5] 奉华, 张衍国, 邱天, 等. 城市污水污泥的热解特性[J]. 清华大学学报, 2001, 41(10): 90-92.

(编辑: 金虹)