

文章编号:1000-582X(2010)10-042-08

## 几种典型工业污泥及混合物热解特性影响因素

杨 琳<sup>1,2</sup>, 冉景煜<sup>1</sup>

(1. 重庆大学 动力工程学院, 重庆 400044; 2. 重庆工商大学 计算机科学与信息工程学院, 重庆 400067)

**摘 要:**利用热重法,研究了 3 种典型工业污泥(制药,造纸,啤酒)及其混合物在不同影响因素下:热解温度、样品粒度、升温速率、热解压力、添加含金属元素化合物时的热解特性,研究得到热解机理方程式和反应动力学参数。结果表明,热解温度与压力、升温速率、样品粒度和升温速率污泥热解特性有重要影响,特别是添加了含金属元素化合物后,促进污泥热解有明显作用;3 种典型工业污泥在低、中、高温段热解反应级数  $n$  分别为 1, 1.5, 2.0, 其热解特性参数并没有因为工业污泥试样的混合而显著改变;工业污泥热解特性表现出与煤矸石料相同特性,热解初期活化能和频率因子较低,随着热解温度升高,活化能和频率因子均增大,特别是在热解后期,活化能和频率因子都较高。

**关键词:**工业污泥;热解特性;含金属元素化合物;反应机理

**中图分类号:**TQ16

**文献标志码:**A

## Thermogravimetric study on the pyrolysis performance and its impact factors of several kinds of typical industrial sludge

YANG Lin<sup>1,2</sup>, RAN Jing-yu<sup>1</sup>

(1. College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China; 2. College of Computer Science and Information Engineering, Chongqing Technology and Business University, 400067, P. R. China)

**Abstract:** Thermogravimetric analysis is used to determine the pyrolysis performance of three types of industrial sludge and their mixed samples at different pyrolysis temperature, sample diameter, heating rate, pyrolysis pressure and adding different metal element compounds. At the same time, the pyrolysis mechanism equations and pyrolysis reaction parameters are obtained. The results indicate that the pyrolysis temperature, sample diameter, heating rate, pyrolysis pressure play an important role in the pyrolysis process for industrial sludge. The metals element compounds can improve the pyrolysis performance of industrial sludge. The pyrolysis reaction progression is respectively 1, 1.5, and 2.0 in low, medium and high temperature segment for three types of industrial sludge, the pyrolysis character of mixed sludge isn't obviously changed. The pyrolysis characters of the industrial sludge are alike as the coal residue, the activation energy and the frequency factors are smaller at the initial pyrolysis process, they are increased with the increase of the pyrolysis temperature. The activation energy and the frequency factors are enhanced at the end of pyrolysis.

**Key words:** industrial sludge; pyrolysis character; metal element compounds; reaction mechanism

收稿日期:2010-05-16

基金项目:教育部新世纪优秀人才支持计划(NECT-08-0605);重庆市自然科学基金资助项目(CSTC2008BB6054)

作者简介:杨琳(1968-),重庆大学博士研究生,主要从事燃烧与节能技术研究。

冉景煜(联系人),重庆大学教授,博士生导师,(E-mail)ranjy@cqu.edu.cn.

工业污泥是指工业废水经处理后,沉淀分离出的污浊物质。不同行业产生不同的工业污泥。目前,主要的工业污泥有电镀污泥、炼钢炼铁污泥、炼氧化铝污泥(赤泥)、建筑污泥、油田与炼油厂含油污泥、化工医药污泥、造纸污泥、印染污泥、制革污泥等。工业污泥中一般都含有大量的病原菌、寄生虫、致病微生物,以及砷、铜、铬、汞等重金属和二噁英、放射性核素等难以降解的有毒有害物质。由于污泥含水率高、体积大,给堆放和运输带来困难。工业污泥如果处理不当或不规范处理,随处堆放或直接填埋,将会对地下水、生态环境等造成二次污染,给生态造成破坏,如果开展综合利用,则是宝贵的二次资源。因此,工业污泥处理与处置已成为目前突出的环境问题之一。目前最常用的污泥处置方法有:土地填埋、投海、农用、热处理等,在所有的处理处置方法中,污泥焚烧处理技术具有污染少、减容减量程度大、并可同时以热源或气源形式部分回收工业污泥中能量的特点,因而,被认为是对污泥处理最有效途径之一<sup>[1]</sup>。但我国目前的工业污泥处理,特别是利用其能源的报道很少,因而应当加大对污泥处理(特别是焚烧及能源利用)的理论和试验研究,争取尽快推广工业污泥的能源化处理处置与利用方法。因而,进行工业污泥的热解特性研究具有重要的实用意义和价值。

热重分析是用于研究固体化学反应特性的重要方法,它广泛地应用于固体反应特性的研究<sup>[2-3]</sup>,污泥热解是指污泥在常压无氧或低于理论氧气量的条件下加热干燥污泥至一定温度(高温:500~1 000 °C,低温:<500 °C)下的干馏和热分解<sup>[4-5]</sup>。无氧热分解可促使污泥中有机物发生还原作用,产生可供回收利用的低碳石化燃料,如甲烷或乙烷等<sup>[6]</sup>。目前,国内外采用热重法对煤、污泥等的热解和燃烧机理及动力学特性有了一定研究<sup>[1,7-20,22]</sup>,冉景煜等<sup>[9-14]</sup>采用热重法进行了煤矸石、工业污泥的热解、燃烧特性与机理研究,王红等人<sup>[15]</sup>应用 TGA-FTIR 对比分析了城市污泥与煤的热解特性,研究发现污泥中挥发分在某一温度时大量而迅速地析出,且需要采用不同的机理来描述它的热解动力学过程。蒋旭光等人<sup>[16]</sup>采用差示热天平获得造纸污泥和城市污水处理厂污泥的 TG,DTG,DTA 曲线,对污泥燃烧的物理化学过程进行了详细分析,认为污泥的整个燃烧过程可分 3 个阶段。蒋旭光等人<sup>[17]</sup>还采用异重流化床燃烧技术,在内径为  $\Phi 60$  mm 的小型热态流化床上进行了污泥的凝聚结团特性及燃烧特性试验,得到了污泥在异重流化床炉内的水分蒸发及挥发分析出过程。何晶晶等人<sup>[18]</sup>依据对城市污水厂污泥低温热化学转化(热

解)反应机理研究的结果,提出了污泥热解反应的二级串联竞争反应模式。Font<sup>[19]</sup>等人分析比较了 7 种污泥的热重曲线,指出具有不同理化性质的污泥在燃烧过程中表现出很大的差异。Otero<sup>[20]</sup>等人分析了 3 种不同类型污泥的燃烧过程,并对它们与煤混烧时燃烧特性参数的变化规律进行了研究等。

总之,虽然目前国内外对污泥的热解与燃烧特性进行了一定的研究,但研究主要集中于城市生活污水污泥及其与煤混烧,对工业污泥以及混合工业污泥的研究不多。由于工业污泥种类繁多,工业污泥组分随着时间、地域、行业不同而又有极大的差异,有各自不同的特性;同时,不同种类的工业污泥的有效合理混合,其影响因素及他们对其热解特性及动力学特性是否将发生变化等问题都需进一步进行探索研究。

## 1 实验装置、方法及试样

实验采用 ZRY-1P 型综合热分析仪,其系统组成可参见文献<sup>[1]</sup>。热重升温范围由室温至 1 000 °C,最高升温速率为 30 °C/min,测量精度为 0.1 mg。

实验采用 3 种不同典型的工业污泥,以及其混合工业污泥代表物(质量比)的实验组分如表 1 所示,各试样的成分分析见表 2。可以看出,工业污泥高挥发份、低固定碳和低热值的特点明显。在实验中采用氧化铝质坩埚,按比例混合均匀后取样品质量 9 mg 左右,在氮气流量为 80 mL/min,分别将各试样从 50 °C 加热到 950 °C 进行不同工况的热解实验,其实验工况见表 3。

表 1 工业污泥试样

| 样品编号 | 混合工业污泥代表物实验组成             |
|------|---------------------------|
| 1    | 桐君阁制药                     |
| 2    | 铜梁造纸                      |
| 3    | 重庆啤酒                      |
| 4    | 1/3 桐君阁制药+1/3 重庆啤酒+1/3 造纸 |

表 2 工业污泥的工业分析及发热量

| 样品编号 | $M_{ad}/\%$ | $V_{ad}/\%$ | $FC_{ad}/\%$ | $A_{ad}/\%$ | $Q_{net,ad}/(kJ \cdot kg^{-1})$ |
|------|-------------|-------------|--------------|-------------|---------------------------------|
| 1    | 5.90        | 52.48       | 13.43        | 28.19       | 12 896                          |
| 2    | 4.50        | 54.80       | 9.90         | 34.80       | 7 522                           |
| 3    | 3.60        | 25.22       | 5.82         | 65.36       | 7 228                           |
| 4    | 4.67        | 44.17       | 9.72         | 42.78       | 9 216                           |

表 3 实验工况表

| 工况 | 样品编号    | 升温速率<br>( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) | 热解压力/MPa  | 样品粒径/mm    | 金属化合物   |
|----|---------|--|-----------|------------|---|
| 1  | 1,2,3,4 | 10,20,25   | 0.24      | 0.012      | 无   |
| 2  | 2,4     | 20   | 0.14,0.24 | 0.012      | 无   |
| 3  | 4       | 20   | 0.24      | 0.012      | $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ |
| 4  | 2       | 20   | 0.24      | 0.012,0.03 | 无   |

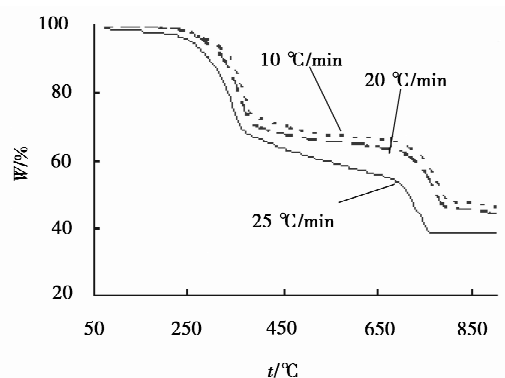
## 2 工业污泥热解特性影响因素分析

### 2.1 升温速率的影响

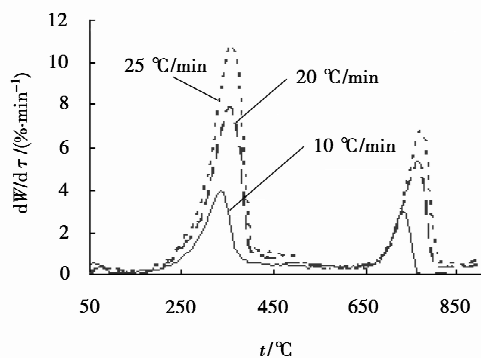
实验条件在压力为 0.24 MPa,升温速率分别为  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  和  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  下样品 2 的 TG 和 DTG 曲线见图 1,图 2~4 分别示出了样品 3、1、4 的 DTG 曲线。不同升温速率工业污泥的热解特性参数见表 4。在实验中发现,升温速率改变后 TG 曲线形状基本相同,但造纸污泥和含有造纸污泥的混合污泥存在二次反应。单一污泥热解衍生在混合污泥中有所体乱,并没因试样的混合而发生显著改变。同时,不同样品开始发生热解反应的温度以及热解的温度范围却相差较大。随着升温速率的增加,工业污泥热解反应的起始温度和终止温度增高,热解反应向高温侧移动,产生热滞后现象,达到热解终温时污泥总失重量也均明显减少。对于制药污泥来,升温速率为  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  和  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  时,质量损失速率最大处的温度分别为 568 K、598 K 和 608 K。同时还可以看出热滞后的现象并不与升温速率成正比,当升温速率过快时,热解反应的起始和终止温度的增高反而不明显。这是因为污泥的热解是吸热反应,污泥的导热性能差,传热需要一定的时间,升温速率的增加使颗粒内外的温差变大,颗粒外层的热解产物来不及扩散,样品内部不能及时升温挥发和分解。同时从图中还可以看出,升温速率越高,DTG 曲线峰值加大,热解释放速率变大,挥发分释放特性指数值越大,热解更剧烈。因为升温速率增加,样品颗粒达到热解所需温度的时间变短,热解特性愈好,有利于工业污泥的热解。

### 2.2 压力的影响

在升温速率为  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,不同压力下样品 2 和 4 的 DTG 曲线如图 5、6 所示,不同压力工业污泥的热解特性参数见表 5。从中可以看出,随着压力的升高,工业污泥热解各特征温度均有所增加,最大失重速率减小,最大失重峰对应的温度随压力的升高



(a) TG曲线



(b) DTG曲线

图 1 造纸污泥不同升温速率下的热解 TG 和 DTG 曲线

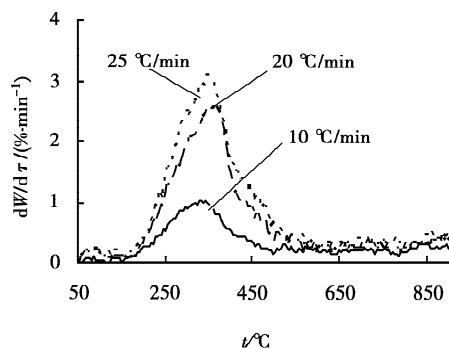


图 2 重啤污泥不同升温速率下的热解 DTG 曲线

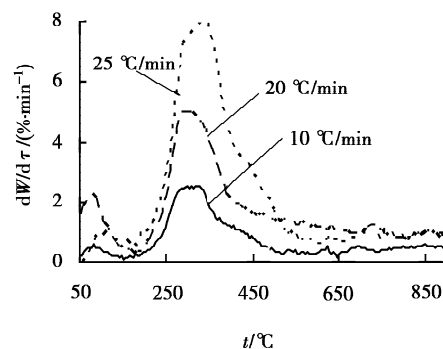


图 3 桐君阁污泥不同升温速率下的热解 DTG 曲线

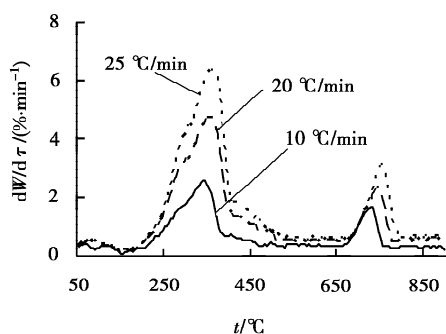


图 4 混合工业污泥不同升温速率下的热解 DTG 曲线

而升高,燃烧反应区间向高温区移动;同时可以看出,压力对于挥发分特性指数也存在一定影响,随着压力的增加,挥发分释放特性指数减少,即热解压力提高,增加了工业污泥挥发分的析出难度, $D$  值越小。

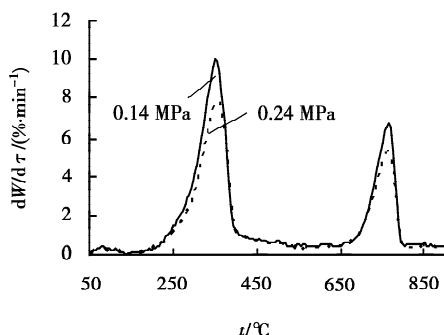


图 5 造纸污泥不同压力下的热解 DTG 曲线

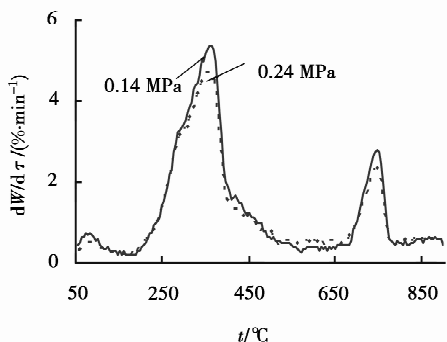


图 6 混合工业污泥不同压力下的热解 DTG 曲线

### 2.3 含金属元素化合物的影响

在升温速率为  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 压力为  $0.24\text{ MPa}$  条件下, 纯混合工业污泥(4 号样品)及分别掺混  $5\%$  的  $\text{NaCl}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  金属混合物的各工业污泥样品的 DTG 实验曲线分别见图 7, 混合工业污泥含不同金属元素化合物热解特性参数见表 6。从中可以看出, 在较大的温度范围内, 各种金属混合物对工业

污泥热解特性有一定的影响, 除了  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 其它金属氧化物对热解均有明显促进作用,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  催化作用最强。掺混一定量的过渡含金属元素化合物后, 工业污泥热解各特征温度均有所降低, 使污泥的主要热解区间向低温区移动, 最大失重速率值和最终热解转化率提高, 挥发分释放特性也提高。这是由于含金属元素化合物的掺入改变了污泥热解反应机理, 降低反应活化能, 进而提高反应速率, 具有一定催化作用。

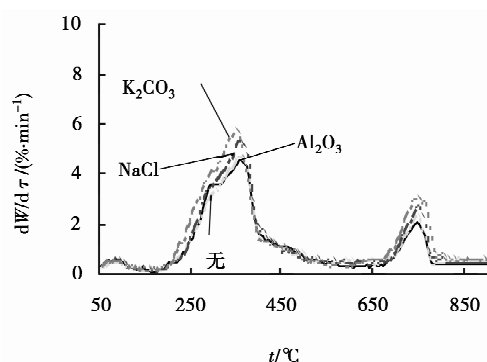


图 7 混合工业污泥不同金属化合物下热解 TG 和 DTG 曲线

含金属元素化合物的种类与污泥热解速率也有很大关系, 不同的含金属元素化合物对污泥具有不同的催化活性。  $\text{K}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaCl}$  对污泥的热解具有明显的促进作用,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作用则不是很明显。这些含金属元素化合物促进工业污泥热解过程的作用次序为  $\text{K}_2\text{CO}_3 > \text{NaCl} > \text{Al}_2\text{O}_3$ 。

### 2.4 粒径的影响

样品粒径的改变将影响颗粒的升温速率乃至挥发分的析出速率, 从而改变污泥的热解行为。在升温速率为  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  下 80 目和 200 目 2 号样品不同粒径的热解特性参数表 7。从中可以看出, 随着样品粒径减小, 工业污泥的各热解特征温度均减小, 反应区间变窄, 热分解反应失重量增加, 热解失重速率峰值增大; 同时可以看出, 粒径越小, 挥发分释放特性指数越大, 热解越有利进行, 有利于工业污泥着火。这是因为试样粒径对热传导和气体的扩散有着较大的影响, 粒径越大, 反应比表面积下降, 需要较长的加热时间, 即污泥颗粒内部热量传递影响其热解过程; 同时, 大颗粒污泥的热解产物溢出阻力较大, 造成其热解产物析出量少于小颗粒污泥。

### 2.5 典型工业污泥热解机理和动力学分析

工业污泥的热解反应机理及其数学描述对了解混合工业污泥的热解过程, 分析其热解过程进而有效地利用混合工业污泥有重要作用。

根据质量作用定律可以得到样品分解速率:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = kf(a), \quad (1)$$

式中:  $\tau$  为反应时间;  $k$  为速率常数;  $n$  为反应级数;  $\alpha$  为解转化率, %,

$$\alpha = (W_0 - W)/(W_0 - W_\infty), \quad (2)$$

式中:  $W_0$  为试样初始质量;  $W$  为试样在温度  $T$  时质量;  $W_\infty$  为试样热解最终质量;

由 Arrhenius 公式得:

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

式中:  $R$  为气体常数,  $8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $E$  为表观活化能,  $\text{kJ}/\text{mol}$ ;  $T$  为试样温度,  $\text{K}$ ;  $A$  为频率因子,  $\text{s}^{-1}$ 。

对于污泥的热解反应,  $f(a)$  为由反应机理决定的函数, 表示未分解的反应物与反应速率之间的关系, 一般可用下式表示:

$$f(a) = f(1 - \alpha)^n, \quad (4)$$

定义升温速率:  $\varphi = dT/d\tau$ , 联立式(2)~式(4), 可以得到

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

移项积分得:

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

积分并整理上式得:

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

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

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,  $a$  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  $Y = a + bX$ , 由上式作图求出该直线的斜率, 进而可求得活化能  $E$  和频率因子  $A$ , 各试样的动力学参数见表 8。

污泥为固体物质, 其热解同样不能用单一的机理函数  $f(a)$  来描述<sup>[21]</sup>。因此图 1~4 中 DTG 曲线峰值前、后(即污泥热解的第 2 阶段和第 3 阶段)分别采取不同的热解机理来描述。在热解初始阶段, 由于热解的速率很小, 这里未作分析。在进行污泥热解机理函数的求取时, 首先按式(6)或(7)作图, 同时, 按机理函数  $f(a) = (1 - a)^n$  分别以不同的反应级数进行作图(在 DTG 峰值前后反应级数  $n$  分别选取 0.5, 1, 1.5, 2.0, 2.5), 再计算相关系数, 求取热解机理函数及动力学参数, 见表 8。从表 8 可知, 在挥发分析出和燃烧阶段, 4 种试样表现出与煤矸石等固体劣质燃料相同特性<sup>[10]</sup>, 热解初期是水分析出阶段, 由于试样里所含水分很少, 所消耗的能量较小, 因此活化能和频率因子较低。随着温度升高, 活化能和频率因子均增大。但随着释放出的挥发分越来越大, 在挥发分析出达到最大失重率时, 此时, 活化能降低。之后, 挥发分析出量减少, 燃烧放出的能量也减少, 此时活化能和频率因子变大。同时, 也可知, 各样品热解特征与参数在混合样品中均有所体现。

表 4 不同升温速率工业污泥的热解特性参数

| 试样种类 | 升温速度 | $T_s/\text{K}$ | $\Delta T_{1/2}/\text{K}$ | $T_{\max}/\text{K}$ | $(dw/\tau)_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{min}^{-1})$ | $D \times 10^{-9}$ |
|------|------|----------------|---------------------------|---------------------|--|--------------------|
| 1 号  | 10   | 442            | 521                       | 568                 | 0.215  | 1.642              |
| 1 号  | 20   | 456            | 526                       | 598                 | 0.461  | 3.217              |
| 1 号  | 25   | 461            | 535                       | 608                 | 0.699  | 4.665              |
| 2 号  | 10   | 463            | 563                       | 608                 | 0.332  | 2.097              |
| 2 号  | 20   | 482            | 584                       | 633                 | 0.684  | 3.838              |
| 2 号  | 25   | 485            | 589                       | 638                 | 0.906  | 4.969              |
| 3 号  | 10   | 459            | 518                       | 600                 | 0.082  | 0.574              |
| 3 号  | 20   | 472            | 534                       | 624                 | 0.244  | 1.552              |
| 3 号  | 25   | 474            | 537                       | 628                 | 0.272  | 1.699              |
| 4 号  | 10   | 466            | 535                       | 612                 | 0.227  | 1.486              |
| 4 号  | 20   | 474            | 546                       | 626                 | 0.417  | 2.573              |
| 4 号  | 25   | 480            | 554                       | 634                 | 0.556  | 3.296              |

表 5 不同压力工业污泥的热解特性参数

| 试样种类 | 压力/MPa | $T_s/K$ | $\Delta T_{1/2}/K$ | $T_{max}/K$ | $(d\tau/\tau)_{max}/mg \cdot min^{-1}$ | $D \times 10^{-9}$ |
|------|--------|---------|--------------------|-------------|--|--------------------|
| 2 号  | 0.14   | 473     | 581                | 623.4       | 0.861                                  | 5.023              |
| 2 号  | 0.24   | 482     | 584                | 633.0       | 0.684                                  | 3.838              |
| 4 号  | 0.14   | 469     | 537                | 620.5       | 0.469                                  | 3.004              |
| 4 号  | 0.24   | 474     | 546                | 626.0       | 0.417                                  | 2.573              |

表 6 混合工业污泥含不同金属元素化合物热解特性参数

| 试样种类 | 金属化合物     | $T_s/K$ | $T_{1/2}/K$ | $T_{max}/K$ | $(d\tau/\tau)_{max}/(mg \cdot min^{-1})$ | $D \times 10^{-9}$ |
|------|-----------|---------|-------------|-------------|--|--------------------|
| 4 号  | $K_2CO_3$ | 456     | 533         | 614         | 0.541                                    | 3.627              |
| 4 号  | NaCl      | 461     | 541         | 618         | 0.492                                    | 3.191              |
| 4 号  | $Al_2O_3$ | 472     | 544         | 623         | 0.436                                    | 2.694              |
| 4 号  | 无         | 474     | 546         | 626         | 0.417                                    | 2.573              |

表 7 2 号工业污泥不同粒径的热解特性参数

| 试样种类 | 粒径    | $T_s/K$ | $T_{1/2}/K$ | $T_{max}/K$ | $(d\tau/\tau)_{max}/(mg \cdot min^{-1})$ | $D \times 10^{-9}$ |
|------|-------|---------|-------------|-------------|--|--------------------|
| 2 号  | 200 目 | 482     | 584         | 633         | 0.684                                    | 3.838              |
| 2 号  | 80 目  | 508     | 606         | 642         | 0.582                                    | 2.945              |

表 8 不同工业污泥热解反应机理函数及热解动力学参数

| 试样种类 | 热解温度区间  | 热解反应机理函数           | 相关因子    | $E/(kJ \cdot mol^{-1})$ | $A/1/s$  |
|------|---------|--------------------|---------|-------------------------|----------|
| 1 号  | 180~395 | $f(a)=(1-a)^{1.5}$ | 0.998 7 | 12.26                   | 5.69     |
|      | 395~570 | $f(a)=(1-a)^2$     | 0.999 5 | 46.21                   | 168.91   |
|      | 570~780 | $f(a)=(1-a)$       | 0.996 2 | 76.32                   | 1921.02  |
| 2 号  | 210~420 | $f(a)=(1-a)^{1.5}$ | 0.991 8 | 14.68                   | 8.92     |
|      | 420~630 | $f(a)=(1-a)^2$     | 0.993 5 | 62.28                   | 321.68   |
|      | 630~805 | $f(a)=(1-a)$       | 0.996 7 | 98.36                   | 3 224.32 |
| 3 号  | 200~425 | $f(a)=(1-a)^{1.5}$ | 0.994 8 | 15.63                   | 12.46    |
|      | 425~590 | $f(a)=(1-a)^2$     | 0.998 3 | 42.30                   | 226.19   |
|      | 590~790 | $f(a)=(1-a)$       | 0.996 4 | 62.38                   | 1312.76  |
| 4 号  | 180~415 | $f(a)=(1-a)^{1.5}$ | 0.998 1 | 14.43                   | 6.13     |
|      | 415~610 | $f(a)=(1-a)^2$     | 0.997 6 | 60.32                   | 273.59   |
|      | 610~805 | $f(a)=(1-a)$       | 0.997 3 | 82.53                   | 2537.27  |

### 3 结 论

文中针对 3 种典型工业污泥(制药、造纸、啤酒)及他们的混合工业污泥在不同的升温速率、压力、粒径和含金属元素化合物的热解特性以及动力学特性,获得了热解机理函数及动力学参数,得出以下主

要结论:

1)工业污泥单独热解时 DTG 曲线的各热解峰在混合物质热解曲线上都有所体现,各样品热解特征与参数在混合样品中均有所体现。热解特征并没有因为试样的混合而显著改变。

2)随着升温速率的增加,工业污泥热解反应的

起始温度和终止温度增高,反应向高温侧移动,产生热滞后现象,但热滞的现象并不与升温速率成正比;同时DTG曲线峰值加大,热解释放速率变大,挥发分释放特性指数越大,热解更剧烈。

3)随着压力的升高,工业污泥热解各特征温度均有所增加,最大失重速率减小,最大失重峰对应的温度随压力的升高而升高,燃烧反应区间向高温区移动,挥发分释放特性指数减少,工业污泥挥发分的析出难度增加。

4)含金属元素化合物对污泥的热解特性有重要影响,掺混一定量的含金属元素化合物后,工业污泥热解各特征温度均有所降低,使污泥的主要热解区间向低温区移动,最大失重速率值和最终热解转化率提高,挥发分释放特性也有不同程度的提高,起到一定的催化作用。同时含金属元素化合物的种类与污泥热解率也有很大关系,含不同的金属元素化合物对污泥具有不同的催化活性。 $K_2CO_3$ 和NaCl对污泥的热解具有明显的促进作用, $Al_2O_3$ 作用则不是很明显。实验中含金属元素化合物促进工业污泥热解过程的作用次序为 $K_2CO_3 > NaCl > Al_2O_3$ 。

5)随着试样粒度减小,工业污泥的各热解特征温度均有不同程度的减小,反应区间变窄,热分解反应失重量增加,热解失重速率峰值增大;同时粒径越小,挥发分释放特性指数值越大,热解特性越好,对工业污泥着火越有利。

6)工业污泥热解特性表现出与煤矸石等固体劣质燃料相同特性。热解初期是水分析出阶段,活化能和频率因子较低。随着温度升高,活化能和频率因子均增大。但随着释放出的挥发分越来越大,在挥发分析出达到最大失重率时,活化能降低,之后活化能和频率因子又变大。

#### 参考文献:

- [1] 胡建红. 工业污泥热解和燃烧及动力学特性实验研究[D]. 重庆:重庆大学硕士学位论文,2006.
- [2] 高正阳,方立军,周健,等. 混煤燃烧特性的热重试验研究[J]. 动力工程,2002,22(3):1764-1767.  
GAO ZHENG-YANG, FANG LI-JUN, ZHOU JIAN, et al. Research on the combustion performance of blended coal in thermal-balance [J]. Power Engineering, 2002, 22(3): 1764-1767.
- [3] 姜秀民,杨海平,刘辉,等. 粉煤颗粒粒度对燃烧特性影响热分析[J]. 中国电机工程学报,2002,22(12):142-146.  
JIANG XIU-MIN, YANG HAI-PING, LIU HUI, et al. Analysis of the effect of coal powder granularity on combustion characteristics by thermogravimetry [J]. Proceedings of CSEE, 2002, 22(12): 142-146.
- [4] CAMPBELL HW. Conversion of sludge to oil: A novel approach to sludge management [J]. Water Science & Technology, 1989, 21: 1467-1475.
- [5] HUDSON J A. Current technologies for sludge treatment and disposal [J]. Water Environ Manage, 1996, 10(12): 20-21.
- [6] 彭晓峰,陈剑波,陶涛,等. 污泥特性及相关热物理研究方向[J]. 中国科学基金,2002,(5):284-285.  
PENG XIAO-FENG, CHEN JIAN-BO, TAO TAO, et al. The specialties of sludge and associated thermal physical [J]. Bulletin of National Science Foundation of China, 2002, (5): 284-285.
- [7] 刘亮,李录平,周子民,等. 污泥和煤混烧特性的热重分析法研究[J]. 环境科学学报,2006,26(5):835-839.  
LIU LIANG, LI LU-PING, ZOU JIE-MIN, et al. Investigation on the co-combustion characteristics of coal and sewage sludge by thermogravimetric analysis [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, 26(5): 835-839.
- [8] 刘亮,李录平,周子民,等. 污泥燃烧的热重实验研究[J]. 电站系统工程,2006,22(1):11-12.  
LIU LIANG, LI LU-PING, ZHOU JIE-MING, et al. Pyrolysis properties of municipal sewage sludge under air Atmosphere [J]. Power System Engineering, 2006, 22(1): 11-12.
- [9] 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.  
RAN JING-YU, NIU BEN, ZHANG LI, et al. Study on general combustion performance and kinetic characteristics of combustion of coal residue [J]. Proceedings of the Chinese Society for Electrical Engineering, 2006, 26(15): 58-62.
- [10] 冉景煜,牛奔,张力,等. 煤矸石热解特性及热解机理热重法研究[J]. 煤炭学报,2006,31(5):640-644.  
RAN JING-YU, NIU BEN, ZHANG LI, et al. Thermogravimetric study on pyrolysis performance and mechanism of coal residue [J]. Journal of China Coal Society, 2006, 31(5): 640-644.
- [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.  
WANG YU-MING, HU JIAN-HONG, RAN JING-YU, et al. Experimental study on combustion and kinetic characteristics of mixed industrial sludge [J].

- Proceedings of the Chinese Society for Electrical Engineering, 2007, 27 (17):44-50.
- [12] 冉景煜,胡建红,王裕明,等. 含金属元素化合物和压力对工业污泥燃烧特性的影响[J]. 环境科学学报, 2008, 28(1):108-113.
- RAN JING-YU, HU JIAN-HONG, WANG YU-MING, et al. Effect s of compounds with metal element and pressure on the combustion characteristics of mixed industrial sludge [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28 (1):108-113..
- [13] 冉景煜,曾艳,张力,等. 几种典型农作物生物质的热解及动力学特性[J]. 重庆大学学报, 2009, 32(1): 76-82.
- RAN JING-YU, ZENG YAN, ZHANG LI, et al. Pyrolysis and kinetics characteristics of typical crop biomasses[J]. Journal of Chongqing University, 2009, 32(1): 76-82.
- [14] 冉景煜,王裕明,牛立祥,等. 混合工业污泥热解及动力学特性实验研究[J]. 工程热物理学报, 2009, 30(3): 509-512.
- RAN JING-YU, WANG YU-MING, NIU LI-XIANG, et al. Experiment on pyrolysis and kinetic characteristics of mixed industrial sludge[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2009, 30(3): 509-512.
- [15] 王红,周浩生,孙学信,等. 应用 TGA-FTIR 研究污泥与煤的热解规律[J]. 华中理工大学学报, 1999, 27(9):37-40.
- WANG HONG, ZHOU HAO-SHENG, SUN XUE-XIN, et al. Comparisons of sewage sludge and coal pyrolysis using TGA-FTIR[J]. Journal of huazhong university of science and technology, 1999, 27 (9): 37-40.
- [16] 蒋旭光,池涌,严建华,等. 污泥的热解动力学特性研究[J]. 环境科学学报,1999,19(2):221-224.
- JIANG XU-GUANG, CHI YONG, YAN JIAN-HUA, et al. Kinetics of sludge thermal pyrolysis[J]. ACTA Scientiae circumstantiae,1999,19(2):221-224.
- [17] 蒋旭光,马增益,池勇,等. 污泥的异重流化床燃烧机理研究[J]. 燃料化学学报,2000,28(4):328-331.
- JIANG XU-GUANG, MA ZENG-YI, CHI YONG, et al. Research of combustion fundamental for high density fluidized bed of sludge [J]. Journal of fuel chemistry and technology, 2000,28(4):328-331.
- [18] 何晶晶,邵立明,顾国维,等. 城市污水厂污泥低温热解动力学模型研究[J]. 环境科学学报,2001,21(3): 148-151.
- HE PIN-JING, SHAO LI-MING, GU GUO-WEI, et al. Kinetic modeling of the low-temperature pyrolysis of sewage sludge [J]. ACTA Scientiae circumstantiae,2001,21(3):148-151.
- [19] FONT R, FULLANA A, CONESA J A, et al. Analysis of the pyrolysis and combustion of different sewage sludge by TG[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2001,58-59:927-941.
- [20] OTERO M, DIEZ C, CALVO LF, et al. Analysis of the co-combustion of sewage sludge and coal by TG-MS[J]. Biomass and Bioenergy,2002,22(4):319-329.
- [21] 虞继舜. 煤化学[M]. 北京:冶金工业出版社,2000.
- [22] LI X, MATUSCHEK G. Investigation of pyrolysis of chinese coals using thermal analysis/mass spectrometry [J]. Journal of Thermal and Calorimetry,2003,71:601-612.

(编辑 陈移峰)