

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0952

曾佳俊, 孙水裕, 陈楠纬, 等. 2015. 调理剂  $\text{FeCl}_3/\text{CaO}$  对深度脱水市政污泥燃烧特性的影响[J]. 环境科学学报, 35(6): 1842-1850

Zeng J J, Sun S Y, Chen N W, et al. 2015. Effects of  $\text{FeCl}_3/\text{CaO}$  as conditioner on the combustion characteristics of deeply dewatered sewage sludge [J].

Acta Scientiae Circumstantiae, 35(6): 1842-1850

# 调理剂 $\text{FeCl}_3/\text{CaO}$ 对深度脱水市政污泥燃烧特性的影响

曾佳俊, 孙水裕\*, 陈楠纬, 卓钟旭, 莫如松, 黄绍松, 刘敬勇

广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006

收稿日期: 2014-07-29

修回日期: 2014-09-23

录用日期: 2014-10-07

**摘要:** 利用热重分析仪 (TG-DTG) 研究了  $\text{FeCl}_3/\text{CaO}$  添加量和升温速率对深度脱水市政污泥燃烧特性的影响, 并得出污泥燃烧的动力学参数. 试验结果表明,  $\text{FeCl}_3/\text{CaO}$  深度脱水后的泥样燃烧过程中有 4 个失重阶段: 水分的析出、挥发分 1 的燃烧、挥发分 2 和固定碳的燃烧, 以碳酸钙的分解为主的无机物分解. 随着调理剂添加量的增加, 可燃性指数和挥发分特征指数得到提高, 有利于污泥初期的燃烧; 而燃尽指数和综合燃烧特性指数先略微上升后降低, 适量的添加量有助于污泥燃烧. 燃烧动力学计算表明, 反应峰前的反应级数一般取 0.5, 峰后取 2, 表观活化能随  $\text{FeCl}_3/\text{CaO}$  添加量的增加而升高.

**关键词:**  $\text{FeCl}_3/\text{CaO}$ ; 深度脱水; 市政污泥; 燃烧特性; 动力学

文章编号: 0253-2468(2015)06-1842-09

中图分类号: X705

文献标识码: A

## Effects of $\text{FeCl}_3/\text{CaO}$ as conditioner on the combustion characteristics of deeply dewatered sewage sludge

ZENG Jiajun, SUN Shuiyu\*, CHEN Nanwei, ZHUO Zhongxu, MO Rusong, HUANG Shaosong, LIU Jingyong

School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006

Received 29 July 2014;

received in revised form 23 September 2014;

accepted 7 October 2014

**Abstract:** Effects of  $\text{FeCl}_3/\text{CaO}$  dosage and heating rate on the combustion characteristics of deeply dewatered sewage sludge were investigated by thermogravimetric analysis (TG-DTG). Then the parameters of combustion kinetics of the sludge were calculated. The results indicated that four degradation stages, dehydration, combustion of volatile 1, combustion of volatile 2 and the fixed carbon, and decomposition of inorganic matter mainly  $\text{CaCO}_3$ , were identified in the combustion process of the deeply dewatered sewage sludge. As the dosage increased, both the combustion index and the devolatilization index were improved, which showed that  $\text{FeCl}_3/\text{CaO}$  addition was helpful for the initial combustion. However, the burnout index and the general combustion parameter increased slightly then decreased, which implies the appropriate dosage was favorable for combustion. According to the dynamics calculation, the reaction order of pre-peak was 0.5 and post-peak was 2. The apparent activation energy would increase with the addition of  $\text{FeCl}_3/\text{CaO}$ .

**Keywords:**  $\text{FeCl}_3/\text{CaO}$ ; deeply dewatered; sewage sludge; combustion characteristics; kinetics

### 1 引言 (Introduction)

污泥是污水处理过程中产生的副产物, 具有多种微生物形成的菌胶团及其吸附的多种有机物和无机物 (Smith, 2009). 同时, 污泥中还含有大量的病

原菌、寄生虫、致病微生物, 以及砷、铜、铬、汞等重金属和二噁英等难降解的有毒有害物质 (周立祥等, 2000). 目前, 污泥如何处理与处置已成为我国突出的环境问题之一, 其处理处置方式主要有: 卫生填埋、污泥农用、污泥干化和热处理、污泥焚烧及

**基金项目:** 国家自然科学基金 (No.51308132); 广东省教育厅高等院校学科建设专项资金 (No.2014KTSP022); 广东工业大学团队平台重大成果培育基金 (No.201206)

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (No.51308132), the Education Special Funds of University Discipline Construction of Guangdong Province (No. 2014KTSP022) and the Fund of the Team Platform Great Achievements Cultivating Projects of Guangdong University of Technology (No.201206)

**作者简介:** 曾佳俊 (1989—), 男, E-mail: jiajun262@126.com; \* 通讯作者 (责任作者), E-mail: sysun@gdut.edu.cn

**Biography:** ZENG Jiajun (1989—), male, E-mail: jiajun262@126.com; \* **Corresponding author**, E-mail: sysun@gdut.edu.cn

海洋倾倒. 由于污泥焚烧具有使剩余污泥减量化到最小, 污泥处理速度快, 可就地焚烧及可以回收能量用于发电和供热等优点而被广泛采用(刘敬勇, 2010).

初始污泥含水率一般在 97%~99%, 目前国内污水处理厂多采用聚丙烯酰胺(PAM) 高分子絮凝剂作为调理剂, 经离心或带式压滤机脱水后获得的泥饼含水率仍达 75%~85%, 且残留在污泥中的高分子有机物具有二次污染风险(张强等, 2013). 在国家“十二五”规划中规定, 城市污水处理厂污泥含水率必须低于 60% 才能外运(Deng *et al.*, 2009), 因此, 需在污泥处理过程中加入调理剂进行深度脱水. 目前, 关于调理剂对污泥深度脱水的影响和应用, 国内外学者展开了大量的工作. 例如, 吴幼权等(2009) 采用复合絮凝剂 CAM-CPAM 调理污泥, 以脱水率及沉降速率为主要评价指标, 获得了较好的脱水效果. 李恺等(2010) 研究了表面活性剂对改善污泥脱水性能的影响, 结果表明, 加调理剂后的泥饼含水率可降至 68.73%. 刘欢等(2011) 采用  $\text{FeCl}_3$  与生石灰、粉煤灰两种骨架构建体为主要成分的无机复合调理剂对市政污泥进行处理, 脱水率可降至 73% 左右.

可见, 调理剂的应用可以有效地降低污泥的含水率, 这意味着未来处理的对象多为深度处理污泥. Xu 等(2008) 研究发现,  $\text{CaO}$  的添加能固定  $\text{CO}_2$ , 并且使  $\text{H}_2$  的产量增加. Virginie 等(2012) 在污泥热解中加入铁盐, 发现其具有催化作用, 能促进焦油和挥发分的裂解. Folgueras 等(2010) 研究表明, 不同的调理剂会不同程度地改变矿质元素含量及存在形态, 从而影响污泥的热物化性质. 但目前有关调理剂对污泥燃烧特性影响的研究还鲜见报道.

热重分析是目前固体热分析的重要手段之一, 国内外有许多学者利用热分析法对不同类型污泥及其与煤燃烧的行为进行了研究. 如 Fullana 等(2001) 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 等(2002) 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. 温俊明等(2004) 从污泥的热重分析曲线中得出了由 3 个独立的、连续的平行反应组成的动力学模型, 求出了热解动力学参数和方程. 王兴润等(2007) 利用热重分析研究了 3 种不同来源的污泥燃烧特性, 指出水处理工艺和污泥处理工艺对污泥中有机物分布和燃烧特性的影响. 胡勤海等(2008a) 通过热重实验, 分析了水煤浆中掺混不同比例城市污泥后的燃烧特性. 因此, 可以利用 TG-DTG 来研究  $\text{FeCl}_3/\text{CaO}$  对深度脱水污泥的燃烧特性影响.

基于此, 本文主要利用热重分析法研究调理剂  $\text{FeCl}_3/\text{CaO}$  深度脱水后的市政污泥的燃烧特性, 重点研究调理剂  $\text{FeCl}_3/\text{CaO}$  不同添加量及不同升温速率对污泥燃烧特性的影响. 同时, 通过实验数据求出试样的动力学参数, 以摸清此调理剂处理对污泥燃烧特性的影响, 以期对深度处理污泥的处理处置及污泥燃烧设备的优化设计、运行及燃烧工况的组织提供理论参考.

## 2 材料和方法 (Materials and methods)

### 2.1 实验设备与条件

实验采用北京恒久科学仪器厂生产的综合热分析仪 HCT-3, 从中可以获得 TG、DTA、DTG 及温度曲线. 其他主要技术参数如下: 热天平精度 0.1 mg; 温度范围为室温~1500  $^{\circ}\text{C}$ ; 升温速率范围为 0~30  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 实验气氛为空气.

实验条件: 样品粒径小于 80 目, 试样质量 10 mg 左右, 实验氛围为空气, 流量为 50  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### 2.2 样品采集

试样为取自广州某大型城市污水处理厂二沉池入口的污泥, 3 种试样的调理与制备过程如表 1 所示, 样品分析结果如表 2 所示.

表 1 试样的调理与制备

Table 1 Condition and preparation of samples

样品	调理与制备
试样 S1	市政污泥→抽滤→自然风干→研磨过 80 目筛网
试样 S2	市政污泥→ $\text{FeCl}_3$ (40 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )→搅拌(5 min)→ $\text{CaO}$ (80 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )→搅拌(25 min)→高压板框压滤机压滤→自然风干→研磨→过 80 目筛网
试样 S3	市政污泥→ $\text{FeCl}_3$ (80 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )→搅拌(5 min)→ $\text{CaO}$ (160 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )→搅拌(25 min)→高压板框压滤机压滤→自然风干→研磨→过 80 目筛网

表 2 样品污泥的成分分析及发热量

Table 2 The contents analysis and calorific of sludge samples

样品	元素分析					工业分析				发热量 $Q_{\text{net ad}}/$ ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
	$C_{\text{ad}}$	$H_{\text{ad}}$	$N_{\text{ad}}$	$O_{\text{ad}}$	$S_{\text{ad}}$	$M_{\text{ad}}$	$V_{\text{ad}}$	$A_{\text{ad}}$	$FC_{\text{ad}}$	
试样 S1	21.58%	2.11%	4.09%	15.42%	0.36%	9.83%	36.74%	46.61%	6.83%	7.44
试样 S2	18.91%	1.93%	3.34%	13.58%	0.45%	10.98%	35.90%	50.81%	2.31%	6.29
试样 S3	18.44%	1.72%	3.23%	13.31%	0.46%	9.92%	34.91%	52.92%	2.25%	5.74

### 3 实验结果与讨论 (Results and discussion)

#### 3.1 $\text{FeCl}_3/\text{CaO}$ 用量对污泥燃烧特性的影响

从工业分析结果来看(表 2),此污泥挥发分高,难燃烧的固定碳少,因此,污泥易于着火燃烧.3 种试样在升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  时的势量(TG)、微商势量(DTG)和差热分析(DTA)特性曲线如图 1 所示.由 TG 特性曲线可以发现,失重率为试样 S1 最高,试样 S2 次之,试样 S3 失重率最低,这是由于随着调理剂添加量的增大,试样中的灰分增多,可燃质比重减小.

从燃烧特性曲线发现,试样在燃烧过程可分为 4 个阶段(蒋光旭等, 1999; 贾相如等, 2005): 第 1 阶段(室温~ $173.53\text{ }^\circ\text{C}$ )为水分的析出,这主要是由污泥中自由水和结合水损失引起的;第 2 阶段为挥发分 1 燃烧阶段,第 3 阶段为挥发分 2 及固定碳的燃烧阶段,此两个阶段为污泥燃烧的主要阶段,失重最大,占总失重 77% 以上.从 DTG 特性曲线中发现,市政污泥的最大燃烧速率随  $\text{FeCl}_3/\text{CaO}$  添加量的增加而增大,且试样 S1 在失重第 2 阶段( $173.53\sim 372.84\text{ }^\circ\text{C}$ )、第 3 阶段( $372.84\sim 568.76\text{ }^\circ\text{C}$ )各有 1 个峰,而加了调理剂  $\text{FeCl}_3/\text{CaO}$  后的试样 S2、S3 只有在第 2 阶段( $180.24\text{ }^\circ\text{C}$  到  $353.57\sim 382.43\text{ }^\circ\text{C}$ )有 1 个明显的失重峰,而第 3 阶段( $353.57\sim 382.43\text{ }^\circ\text{C}$  到  $610\text{ }^\circ\text{C}$ )为 1 个侧峰;且第 2 阶段的失重峰峰值随着调理剂添加量的增大而增大,而第 3 阶段的失重峰与之正好相反.而从 DTA 特性曲线也可以看出,随着添加量的增多,第 2 阶段的 DTA 峰面积增大,则此阶段的放热量增大.这是由于试样 S2、S3 加入  $\text{FeCl}_3/\text{CaO}$  调理后,  $\text{CaO}$  能分解污泥中的部分有机物,使难燃烧的有机物分解为易于燃烧有机物(张永发等, 2010);同时,  $\text{CaO}$  对挥发分的析出有一定的催化作用.这与许多学者的研究结果吻合(周宏仓等, 2013; 张强等, 2014).调理剂的加入对于固定碳的燃烧及挥发分的燃烧起到了一定的催化作用,同时挥发分含量提高,使得第 3 阶段反应

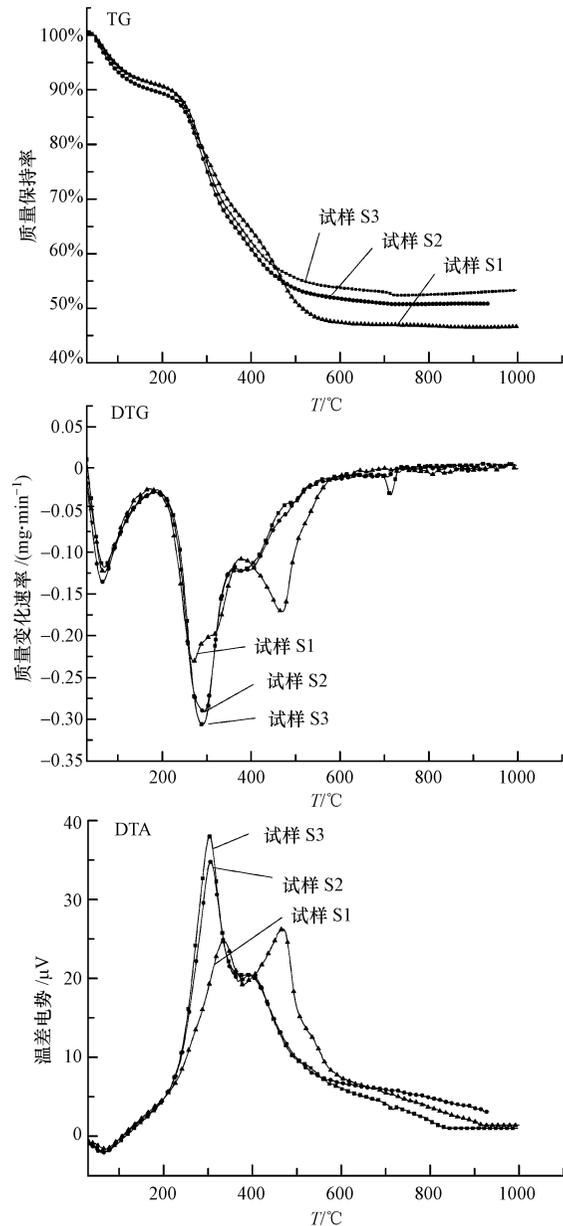


图 1 3 个试样的 TG、DTG 和 DTA 曲线

Fig.1 TG, DTG and DTA curves of three sludge samples

提前,在低升温速率下形成侧峰.第 4 阶段( $568.76\text{ }^\circ\text{C}$ ~反应结束)为无机物分解阶段.从曲线中发现,试样 S1 在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  以后基本没有明显的失重峰,但调理剂深度脱水后的泥样,在失重第 4 阶段出现了

1 个小峰, 且试样 S3 尤为明显. 由于泥样 S3 加入了大量的  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{CaO}$ , 试样中无机成分增加, 同时  $\text{CaO}$  会固定  $\text{CO}_2$  生成  $\text{CaCO}_3$ ; 谭中欣等(2006) 研究发现, 在空气气氛下,  $\text{CaCO}_3$  在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  时开始分解, 其化学方程式为:  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ . 因此, 此阶段主要应为碳酸钙的分解阶段.

### 3.2 升温速率对泥样燃烧特性的影响

试样 S3 的 TG、DTG 和 DTA 特性曲线如图 2 所示. 由图 2 可以看出, 随着升温速率的增大, 试样的 TG 曲线向高温区偏移, 产生了燃烧滞后现象, 但总燃尽率基本一致. 这是由于污泥在燃烧中, 升温速率过快, 影响了试样内外层之间的传热温差和温度梯度, 部分有机物来不及分解燃烧而产生滞后现象(刘敬勇, 2010). 从 DTG 特性曲线来看, 试样 S3 在

燃烧时出现了 4 个失重峰, 其中, 前 3 个峰较为明显. 随着升温速率的提高, 失重峰越来越明显, 峰值与峰面积变大, 并且向高温区偏移. 随着升温速率的增加, 第 3 个失重峰由 1 个侧峰变成 1 个小失重峰. 这是由于低升温速率下, 挥发分的析出速度慢, 第 2 阶段和第 3 阶段的挥发分反应温度区重叠. 当升温速率上升, 挥发分析出速度快, 反应区重叠部分减少, 从而导致第 3 阶段的失重峰在低升温速率为侧峰, 高升温速率为一小峰. 由 DTA 特性曲线可知, 水分析出过程中, DTA 处于负峰, 则说明此为吸热过程; 而第 1 阶段以后的都处于放热过程. 试样燃烧中热量的释放主要集中在第 2、第 3 阶段, 且随着升温速率的提高, 反应越激烈, 放出的热量越多.

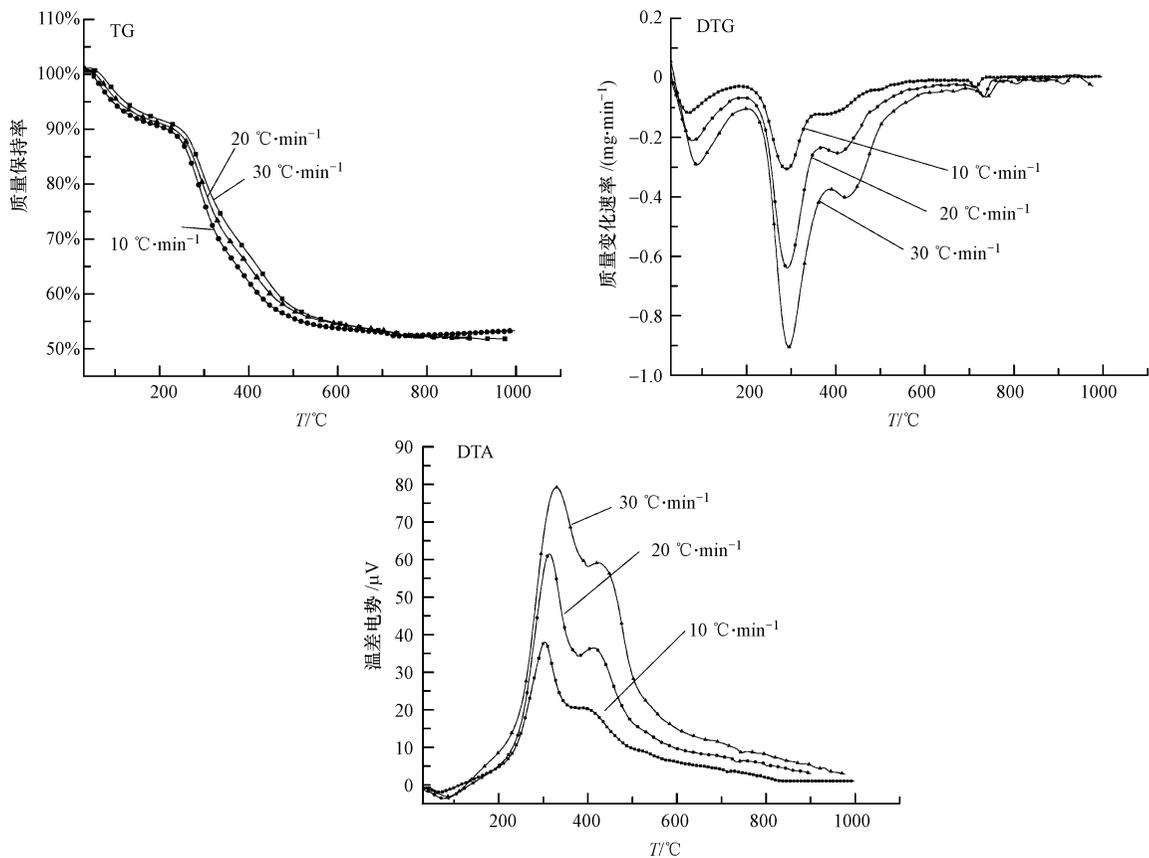


图 2 不同升温速率下试样 S3 燃烧的 TG、DTG 和 DTA 曲线

Fig.2 TG, DTG and DTA curves of sludge sample (3) at different heating rates

### 3.3 燃烧特性参数分析

在燃烧特性实验中, 污泥的燃烧特性以 TG、DTG 及 DTA 3 种曲线来反映. 从 3 种曲线的数据可以得出相关的燃烧特性参数, 包括着火温度  $T_i$ 、着火时间  $t_e$ 、最大燃烧速率  $(dw/d\tau)_{\max}$  和对应的峰值

温度  $T_{\max}$  及时间  $t_p$ 、平均燃烧速率  $(dw/d\tau)_{\text{mean}}$ 、燃尽温度  $T_h$ 、 $(dw/d\tau)/(dw/d\tau)_{\max} = 1/3$ 、 $1/2$  所对应的温度区间  $\Delta T_{1/3}$ 、 $\Delta T_{1/2}$  及  $\Delta T_{1/2}$  所对应的时间  $\Delta t_{1/2}$ . 其中, 着火温度利用 TG-DTG(聂其红等, 2001) 联合定义法来确定. 试样的燃烧特性参数如表 3 所示.

表 3 实验污泥的燃烧特征参数

Table 3 Combustion characteristics of the experimental sewage sludges

试样	升温速率 $\alpha$ / ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )	着火温度 $T_i$ /K	最大燃烧速率 ( $d\omega/d\tau$ ) <sub>max</sub> / ( $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ )	平均燃烧速率 ( $d\omega/d\tau$ ) <sub>mean</sub> / ( $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$T_{\text{max}}$ /K	$T_{\text{h}}$ /K
试样 S1	10	505.98	0.2306	0.0978	542.82	841.91
试样 S2	10	513.87	0.2946	0.0841	566.61	878.16
试样 S3	10	515.88	0.3064	0.0779	563.64	909.76
试样 S3	20	520.65	0.6390	0.1380	563.88	982.81
试样 S3	30	527.37	0.9054	0.2035	567.94	995.55

试样	$\tau_0$ /min	$\Delta T_{1/2}$ /K	$\Delta T_{1/3}$ /K	$t_p$ /min	$t_c$ /min	$\Delta t_{1/2}$ /min
试样 S1	53.4	122.98	155.53	25.9	22.7	12.3
试样 S2	57.4	89.58	128.86	28.3	23.8	9.0
试样 S3	59.7	81.01	118.07	27.2	23.2	8.1
试样 S3	34.0	77.28	121.07	14.9	13.2	3.9
试样 S3	23.1	88.15	138.99	10.4	9.4	2.9

这些特性参数在一定程度上反映了污泥燃烧时的特性,而单纯只靠燃烧特性参数并不能较为全面地反映污泥的燃烧特性.因此,本文同时借助了

燃烧特性指数进一步分析污泥的燃烧情况.试样的燃烧特性参数如表 4 所示.

表 4 实验污泥的综合燃烧特性参数

Table 4 Synthetical combustion characteristics of the experimental sewage sludges

试样	升温速率 $\alpha$ / ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )	着火温度 $T_i$ /K	可燃性指数 $C$ / ( $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ )	挥发分析出特性指数 $D$ / ( $\text{mg}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ )
试样 S1	10	505.98	$0.9006\times 10^{-6}$	$2.7310\times 10^{-6}$
试样 S2	10	513.87	$1.1157\times 10^{-6}$	$4.0414\times 10^{-6}$
试样 S3	10	515.88	$1.1514\times 10^{-6}$	$4.6043\times 10^{-6}$
试样 S3	20	520.65	$2.3572\times 10^{-6}$	$9.3598\times 10^{-6}$
试样 S3	30	527.37	$3.2555\times 10^{-6}$	$11.4704\times 10^{-6}$

试样	$f_1$	$f_2$	$f$	燃尽指数 $C_b$ / $\text{min}^{-1}$	综合燃烧特性指数 $S$ / ( $\text{mg}^2\cdot\text{K}^{-3}\cdot\text{min}^{-2}$ )
试样 S1	20.61%	77.39%	98%	$29.87\times 10^{-4}$	$10.46\times 10^{-11}$
试样 S2	25.86%	72.14%	98%	$32.50\times 10^{-4}$	$10.69\times 10^{-11}$
试样 S3	24.24%	73.76%	98%	$29.95\times 10^{-4}$	$9.86\times 10^{-11}$
试样 S3	22.95%	75.05%	98%	$50.65\times 10^{-4}$	$33.11\times 10^{-11}$
试样 S3	21.87%	76.13%	98%	$72.07\times 10^{-4}$	$66.55\times 10^{-11}$

3.3.1 可燃性指数 对于可燃性指数  $C$ (式(1))而言,其值越大,则试样的着火稳定性越好(胡勤海等, 2008b).由表 4 可知,调理剂  $\text{FeCl}_3/\text{CaO}$  的加入有助于试样着火稳定性的提高.随着调理剂添加量的增加,可燃性指数  $C$  增大,试样的燃烧稳定性越好.这由于加入调理剂后催化了挥发分的析出速度(从表 3 的最大燃烧速率可以看出),使试样在燃烧时能迅速补充可燃物,保证了试样着火的稳定性.

$$C = \frac{(dw/d\tau)_{\text{max}}}{T_i^2} \quad (1)$$

对比不同升温速率的可燃性指数  $C$  可以发现,升温速率的提高也有助于试样燃烧稳定性的提高.这是由于升温速率快,保证了试样在燃烧时有足够的热量,同时也加快了挥发分析出速度,从而提高了试样的着火稳定性.

3.3.2 挥发分特性指数 燃料燃烧过程中,挥发分的析出直接影响燃烧的着火温度,挥发分特性指数  $D$ (陈建原等, 1987)可对试样燃烧挥发分析出情况进行描述, $D$  越大,试样的挥发析出特性越好,燃烧反应越易进行,越有利于污泥的燃烧,其公式如下:

$$D = (dw/d\tau)_{\max} / (T_{\max} \cdot \Delta T_{1/3}) \quad (2)$$

由表 4 可以看出,随着调理剂 FeCl<sub>3</sub>/CaO 添加量的增加,试样的挥发分析出速率在不断的提高,说明这种调理剂有助于试样的燃烧进行.这是由于 CaO 分解了部分难燃烧的有机物,使低温区有机物增多,同时在燃烧过程中加快了氧的扩散速度,使挥发分析出速率加快(刘敬勇等, 2009).

对于调理后深度脱水的污泥,升温速率的提高也有助于试样挥发分析出性的提高.相比于添加量,升温速率对于试样的挥发分析出性影响更大.这是由于升温速率的提高,为试样燃烧提供了更多的热量,提高了分子的热运动,能更好地提升挥发分析出速度.

**3.3.3 燃尽指数** 试样在燃烧过程中失重占总失重的 98% 时所对应的温度为燃尽温度  $T_b$ . 燃尽特性是表征可燃物燃烧性能的一个重要指标,可用燃尽指数  $C_b$ (聂其红等, 2001) 来描述市政污泥的燃烧特性,其定义如下:

$$C_b = (f_1 \times f_2) / \tau_0 \quad (3)$$

式中,  $\tau_0$  为燃尽时间,即试样从燃烧开始到燃烧 98% 可燃质的时间;  $f_1$  为初期燃尽率,即着火点对应的试样失重量与试样中可燃质含量的比值,其值大小反映了挥发分相对含量对污泥着火特性的影响;  $f$  为总燃尽率,其值为  $\tau_0$  时刻所对应的试样失重量与试样中可燃质含量的比值;后期燃尽率  $f_2 = f - f_1$ , 其值大小反映了污泥中碳的燃尽性能;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.  $C_b$  综合考虑了污泥的着火和燃烧稳定性等因素对燃尽的影响,其值越大表明市政污泥的燃尽性能越好.

由表 4 可以看出,初期燃尽率  $f_1$  随着调理剂添加量的增加,先增加后减少,而后期燃尽率  $f_2$  与之相反.通过燃尽指数  $C_b$  发现,  $S_2 > S_3 > S_1$ , 说明适量的调理剂添加量能略微提高试样燃尽性能,但过量添加会降低其燃尽性能.对比试样 S3 不同升温速率下的  $C_b$  可以发现,升温速率越高,其燃尽性能越好,则高升温速率有利于试样燃尽性能的提高.

**3.3.4 综合燃烧特性指数** 为全面评价试样的燃烧情况,采用综合燃烧特性指数  $S$  (Shen *et al.*, 2000) 来表征试样的整体燃烧特性,  $S$  全面反映了试样的着火和燃尽性能,其值越大说明试样的综合燃

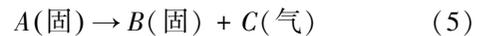
烧性能越佳,具体公式如下:

$$S = (dw/d\tau)_{\max} \cdot (dw/d\tau)_{\text{mean}} / (T_i^2 \cdot T_h) \quad (4)$$

由表 4 可以看出,不同试样的综合燃烧指数由大到小依次为:  $S_2$ 、 $S_1$ 、 $S_3$ . 少量的药量能略微提高污泥的综合燃烧指数,但过多的药量会降低试样的综合燃烧性能.说明适量的调理剂有助于污泥燃烧,过量添加不利于污泥燃烧.这是由于一定量调理剂的加入可以较好地提高挥发最大燃烧速率,综合燃烧性能有小幅提升;而超过此添加量后,挥发最大燃烧速率提高不大,而随着添加量的增大,无机物增多,燃尽温度延后及平均燃烧速率降低,从而导致过多的添加量会降低试样的综合燃烧性能.

### 3.4 反应动力学参数的确定

污泥失重过程中的热解反应可以简写为式(5),忽略温度对活化能的影响,根据质量作用定律可以得到试样燃烧速率方程(6).



$$\frac{da}{d\tau} = k(1-a)^n \quad (6)$$

$$a = \frac{W_0 - W_T}{W_0 - W_\infty} \quad (7)$$

式中,  $\tau$  为反应时间 (min),  $k$  为速率常数 ( $\text{min}^{-1}$ ),  $n$  为反应级数,  $a$  为转化率,  $W_0$  是试样初始质量 (mg),  $W_T$  为试样在温度  $T$  时的质量 (mg),  $W_\infty$  为实验燃烧最终质量 (mg).

由 Arrhenius 公式可得:

$$k = A e^{-E/(RT)} \quad (8)$$

式中,  $R$  为气体常数,取值为  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $E$  为表观活化能 ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $A$  为频率因子 ( $\text{min}^{-1}$  或  $\text{s}^{-1}$ ). 定义升温速率:  $\varphi = dT/d\tau$ , 联合以上各式,根据热重曲线,利用积分法 (Coats-Redfern 方程) 求解试样的燃烧动力学参数 (陈镜泓等, 1985):

$$\frac{da}{dt} = A e^{-E/(RT)} (1-a)^n \quad (9)$$

$$\int_0^a \frac{da}{(1-a)^n} = \frac{A}{\Phi} \int_{T_0}^T e^{-E/(RT)} dT \quad (10)$$

根据 Doyle 关系 (取前两项近似), 积分移项得到:

$$\ln \left[ -\frac{\ln(1-a)}{T^2} \right] = \ln \left[ \frac{AR}{\Phi E} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT}, n = 1 \quad (11)$$

$$\ln \left[ -\frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1 - a)} \right] = \ln \left[ \frac{AR}{\Phi E} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT}, \quad n \neq 1 \quad (12)$$

令  $a = \ln \left[ \frac{AR}{\Phi E} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) \right]$ , 对本实验中反应温

区及大部分  $E$  值、 $a$  值近似看成常数, 令  $b = -\frac{E}{R}$ ,

$$X = \frac{1}{T}, \quad Y = \ln \left[ -\frac{\ln(1 - a)}{T^2} \right], \quad n = 1, \quad Y = \ln \left[ -\frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1 - a)} \right], \quad n \neq 1. \quad \text{则有 } Y = a + bX.$$

以不同的反应级数  $n$  代入式中求解, 并进行线性拟合, 比较数据的线性, 线性越好则说明所选择的反应机理函数越适合, 并由此直线的斜率求得活化能  $E$ .

污泥燃烧失重过程 4 个失重阶段(水分析出、挥发分 1 燃烧、挥发分 2 及固定碳燃烧、无机物分解)的反应是相互独立又连续平行的(温俊明等, 2004). 笔者在研究中将试样 DTG 曲线中燃烧速率较大的第 2、第 3 阶段的失重峰峰值前后采用不同的燃烧机理模型来描述.

以试样 S3(升温速率为  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 燃烧为例, 分别在不同的反应机理下将峰前峰后横、纵坐标数据代入, 并进行线性拟合( $n$  分别取 0.5、1、1.5 和 2), 得出大多数情况下, 峰前取反应级数  $n = 0.5$ , 峰后取  $n = 2$  时, 可决系数  $R^2$  最大, 各阶段的可决系数在 0.9460~0.9999 之间, 线性比较好, 说明此反应级数确定较为合理. 同时, 通过确定反应级数进而确定反应曲线方程和活化能  $E$ , 其图解见图 3.

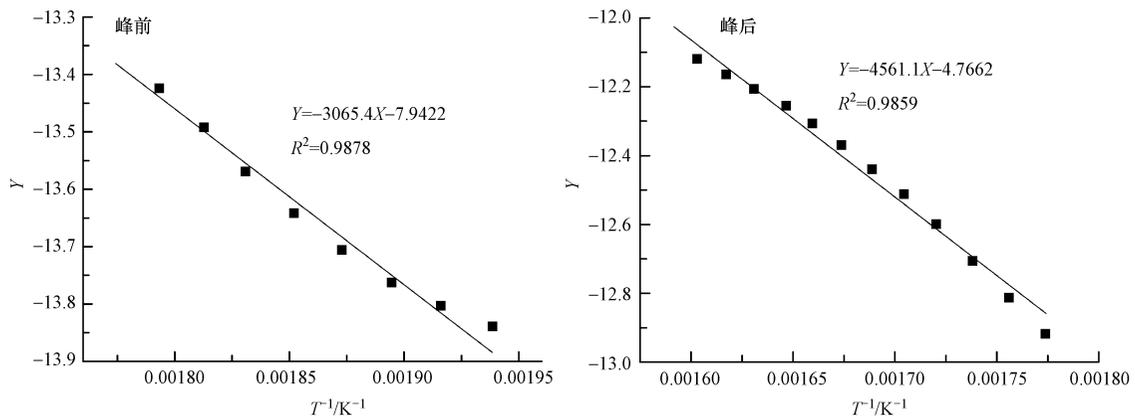


图 3 试样 S3 挥发分第 1 个失重峰前后动力学参数图解

Fig.3 Kinetic plots for the first devolatilization of sewage sludge sample 3

在燃烧动力学参数中, 活化能代表反应物的分子由初始稳定状态变为活化分子所需要吸收的能量, 活化能比着火温度更能从本质上表现试样的着火性能. 从表 5 来看, 挥发分 1 前峰的活化能随升温速率的增大而有略微的增大. 这是由于升温速率过快, 导致试样颗粒内外温差大, 颗粒外层热解气没

及时扩散, 影响到内部热解的进行. 王辉等(2007)研究还指出, 升温速率过快会导致水分析出后无法迅速被吹走, 而在样品四周形成一种水蒸气幕屏蔽的效果, 阻碍挥发分析出和热量的进入; 同时, 升温速率大对样品有热冲击, 能使低升温速率下难断裂的侧链和官能团开始断裂, 从而导致活化能增大.

表 5 试样燃烧动力学参数

Table 5 Kinetic parameters for sewage sludge samples combustion

样品	升温速率/ ( $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )	燃烧阶段	对应温度 区间/ $^\circ\text{C}$	反应级数 $n$	拟合方程	可决系数 $R^2$	$E$ / ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
S1	10	挥发分 1 前峰	232.83~269.67	1	$Y = -2239.5X - 9.1324$	0.9968	18.62
		挥发分 1 后峰	269.67~372.84	2	$Y = -3152.5X - 7.5328$	0.9957	26.21
		挥发分 2 前峰	372.84~470.72	1.5	$Y = -2851.2X - 8.3863$	0.9466	23.70
		挥发分 2 后峰	470.84~568.76	2	$Y = -11428X + 3.896$	0.9936	95.01

续表5

样品	升温速率/ ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )	燃烧阶段	对应温度 区间/ $^{\circ}\text{C}$	反应级数 $n$	拟合方程	可决系数 $R^2$	$E$ / ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
S2	10	挥发分 1 前峰	240.72~293.46	0.5	$Y=-2758.6X-8.4374$	0.9914	22.94
		挥发分 1 后峰	293.46~361.98	2	$Y=-4102.5X-5.5116$	0.9868	34.11
		挥发分 2	361.98~597.56	2	$Y=-5711.3X-3.1529$	0.9975	47.48
S3	10	挥发分 1 前峰	242.73~290.49	0.5	$Y=-2992X-8.0765$	0.9844	24.88
		挥发分 1 后峰	290.49~355.17	2	$Y=-4561.1X-4.7662$	0.9859	37.92
		挥发分 2	355.17~604.20	2	$Y=-5054.8X-4.1049$	0.9973	42.03
S3	20	挥发分 1 前峰	247.50~290.73	0.5	$Y=-3012.8X-8.1788$	0.9854	25.05
		挥发分 1 后峰	290.73~370.89	2	$Y=-3864.1X-6.1981$	0.9837	32.13
		挥发分 2 前峰	370.89~405.65	0.5	$Y=-670.64X-12.068$	0.9979	5.58
		挥发分 2 后峰	405.65~616.37	2	$Y=-4044.6X-5.9247$	0.9935	34.92
S3	30	挥发分 1 前峰	254.22~294.79	0.5	$Y=-3195.8X-7.9752$	0.9856	26.57
		挥发分 1 后峰	294.79~388.72	2	$Y=-3417.5X-7.1377$	0.9884	28.41
		挥发分 2 前峰	388.72~423.72	0.5	$Y=-790.59X-11.983$	0.9965	6.57
		挥发分 2 后峰	423.72~639.56	2	$Y=-4429.9X-5.5948$	0.9864	36.83

从不同试样的各个阶段活化能来看, 调理剂  $\text{FeCl}_3/\text{CaO}$  的加入使得挥发分 1 前峰的活化能增大, 这与前述的着火点规律一致. 而第 3 阶段的总失重峰的活化能随添加量的增加而减少. 这可能由于加入调理剂后, 调理剂中的  $\text{CaO}$  能分解部分有机物, 使原在高温下才能燃烧的有机物发生分解, 使第 2 阶段挥发分含量增加, 则第 2 阶段所需的活化能增大.

#### 4 结论 (Conclusions)

1) 试样在燃烧中有 4 个失重阶段: 水分析出阶段、挥发分 1 燃烧阶段、挥发分 2 和固定碳燃烧阶段、以碳酸钙分解为主的无机物分解阶段, 而没经调理剂处理的污泥, 其第 4 阶段失重不明显.

2) 随着调理剂添加量的增加, 可燃性指数和挥发分特征指数得到提升, 有利于污泥初期的燃烧; 而市政污泥的燃尽指数和综合燃烧性能先略微上升后降低, 说明适量的  $\text{FeCl}_3/\text{CaO}$  添加有助于污泥燃烧, 添加过多则对污泥燃烧不利.

3) 通过对污泥燃烧动力学分析发现, 大多数情况下, 峰前取反应级数  $n=0.5$ , 峰后取  $n=2$ . 表观活化能随  $\text{FeCl}_3/\text{CaO}$  添加量的增加而升高.

4) 随着升温速度的增加, 泥样在燃烧过程中的特性曲线向高温区偏移, 产生燃烧滞后现象, 但对总燃尽率的影响不大; 随升温速度的增大, 试样的挥发分释放特性指数及综合燃烧指数的值变大, 挥

发分 1 燃烧所需活化能有略微的增大.

**责任作者简介:** 孙水裕 (1965—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事固体废弃物污染控制和综合利用科研与教学工作. 主持过国家自然科学基金、国家重点科技攻关专题、广东省重大科技专项等科研项目, 发表三大索引收录论文 55 余篇, 研究成果曾获国家科技进步一等奖 (2001).

#### 参考文献 (References):

- 陈建原, 孙学信. 1987. 煤的挥发分释放特性指数及燃烧特性指数的确定[J]. 动力工程, (5): 13-18; 61
- 陈镜泓, 李传儒. 1985. 热分析及其应用[M]. 北京: 科学出版社. 120-132
- Deng W Y, Yan J H, Li X D. 2009. Emission characteristics of volatile compounds during sludges drying process [J]. Journal of Hazardous Materials, 162(1): 186-192
- Folgueras M B, Díaz R M. 2010. Influence of  $\text{FeCl}_3$  and lime added to sludge on sludge-coal pyrolysis [J]. Energy, 35(12): 5250-5259
- Fullana A, Conesa J A, Llavador F. 2001. Analysis of the pyrolysis and combustion of different sewage sludge by TG [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 58: 924-927
- 胡勤海, 熊云龙, 朱妙军, 等. 2008a. 城市污泥掺制水煤浆燃烧动力学特性[J]. 环境科学学报, 28(6): 1149-1154
- 胡勤海, 熊云龙, 毛柯辉, 等. 2008b. 城市污泥掺混水煤浆燃烧特性的热重分析[J]. 环境污染与防治, 30(1): 60-63
- 贾相如, 金保升, 肖睿, 等. 2005. 污水污泥热解和燃烧特性的实验研究[J]. 锅炉技术, 36(6): 39-42, 62
- 蒋旭光, 池涌, 严建华, 等. 1999. 污泥的热解动力学特性研究[J]. 环境科学学报, 19(2): 221-224

- 刘欢,李亚林,时亚飞,等.2011.无机复合调理剂对污泥脱水性能的影响[J].环境化学,30(11): 1877-1882
- 刘敬勇,孙水裕,龙来寿,等.2009.金属化合物对工业污水污泥燃烧的催化作用及机制[J].中国电机工程学报,29(23): 51-60
- 刘敬勇.2010.城市污泥焚烧特性及重金属迁移转化的机理研究[D].广州: 广东工业大学.58-99
- 李恺,叶志平,李焕文,等.2010.表面活性剂 CTAC 对活性污泥的脱水性能及其机理研究[J].华南师范大学学报(自然科学版), (2): 76-81
- 聂其红,孙绍增,李争起,等.2001.褐煤混煤燃烧特性的热重分析法研究[J].燃烧科学与技术,7(1): 72-76
- Otero M, Diez C, Calvo L F, *et al.* 2002. Analysis of the co-combustion of sewage sludge and coal by TG-MS [J]. Biomass and Bioenergy, 22(4): 319-329
- Shen B X, Liu D C, Lu J D. 2000. Study on ignition and combustion of petroleum coke [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, (1): 60-64
- Smith S R. 2009. A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge [J]. Environment International, 35(1): 142-156
- 谭中欣,严建华,蒋旭光,等.2006.电镀污泥焚烧过程中的热分析以及重金属的迁移规律[J].环境科学,27(5): 998-1002
- Virginie M, Adánez J, Courson C, *et al.* 2012. Effect of Fe-olivine on the tar content during biomass gasification in a dual fluidized bed [J]. Applied Catalysis (B: Environmental), 121-122: 214-222
- 王辉,姜秀民,刘建国,等.2007.不同升温速率下水煤浆的热解特性分析[J].动力工程,27(2): 263-266
- 王兴润,金宜英,王志玉,等.2007.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,35(1): 27-31
- 温俊明,池涌,刘渊源,等.2004.城市污水污泥的燃烧动力学特性研究[J].电站系统工程,20(5): 5-7
- 吴幼权,郑怀礼,张鹏,等.2009.复合絮凝剂 CAM-CPAM 的制备及其污泥脱水性能[J].环境科学研究,22(5): 535-539
- Xu G W, Murakami T, Suda T, *et al.* 2008. Enhanced conversion of cellulosic process residue into middle caloric fuel gas with Ca impregnation in fuel drying [J]. Energy Fuels, 22(5): 3471-3478
- 张强,邢智炜,刘欢,等.2013.不同深度脱水污泥的热解特性及动力学分析[J].环境化学,32(5): 839-846
- 张强,刘欢,刘鹏,等.2014.调理剂对深度脱水污泥热解特性的影响[J].化工学报,65(4): 1396-1402
- 周立祥,沈其荣,陈同斌,等.2000.重金属及养分元素在城市污泥主要组分中的分配及其化学形态 [J]. 环境科学学报, 20(3): 269-274
- 周宏仓,徐露,周云桥,等.2013.过量生石灰对污泥含水率和有机物含量的影响[J].环境工程学报,7(2): 717-721
- 张永发,李香兰,石玉良,等.2010. CaO 催化超临界甲醇体系中玉米秸秆高压热解液化特性研究 [J]. 太原理工大学学报, 41(5): 512-517