

金属化合物对工业污水污泥燃烧的 催化作用及机制

刘敬勇, 孙水裕, 龙来寿, 陈涛, 陈敏婷

(广东工业大学环境科学与工程学院, 广东省 广州市 510006)

Catalytic Actions and Reaction Mechanism of Compounds With Metal Elements on the Combustion of Mixed Industrial Sludge

LIU Jing-yong, SUN Shui-yu, LONG Lai-shou, CHEN Tao, CHEN Min-ting

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006,
Guangdong Province, China)

ABSTRACT: Stimulative effects of metallic compounds on industrial sewage sludge combustion and the sludge with acid washing treatment were studied by thermogravimetric analysis. The combustion characteristics index and kinetic parameters were calculated before and after adding different metal compounds. The catalytic effects and mechanism of combustion were discussed. The results show that the volatile separating and combustion control the entire combustion process. To some extent, the combustion characteristics of the sludge at low temperature are different from that at high temperature. After adding different metal compounds (K_2CO_3 , NaCl and Al_2O_3), the sludge ignition point had a certain drop and the characteristics combustion index are also changed, indicating the combustion performance of the sludge was improved. Different metal compounds behave different catalysis at different combustion stage. And K_2CO_3 performs stronger catalytic capacity than that of NaCl and Al_2O_3 in the whole process. The combustion rate increase significantly and the activation energy decreases as well as general index of combustion enhanced by acid washing treatment. The catalytic mechanisms were different between the beginning of combustion and afterwards. At the beginning of combustion, the metal compounds stimulated the release of organic volatile compounds. While, at afterwards stages, the metals served as the carrier of oxygen, thus accelerated the displacing and diffusing of oxygen, made it easier for sludge to combustion.

KEY WORDS: sewage sludge; catalytic; metallic compound; combustion characteristic; kinetics; thermogravimetric analysis

摘要: 用热重法研究了不同金属化合物对含工业污水污泥的助燃作用, 计算了添加不同金属化合物前后污泥燃烧的特征指数和燃烧反应动力学参数, 并以酸洗污泥作为对比, 对不同金属化合物的助燃效果和催化机制进行了分析。结果表明, 含工业污水污泥中挥发分的析出和燃烧制约着整个燃烧过程, 并且污泥在低温段和高温段的燃烧特性不同。污泥添加不同金属化合物 K_2CO_3 、NaCl和 Al_2O_3 后, 其着火点有一定的下降, 对污泥的燃烧有促进作用; 不同金属元素化合物的加入对污泥燃烧性能有一定的改善, 并且在燃烧的不同阶段金属化合物表现出不同的催化能力, 其中 K_2CO_3 的催化性能强于NaCl和 Al_2O_3 。污泥经过酸洗后, 燃烧反应速率有明显的提高, 活化能降低, 综合燃烧性指数提高。不同金属化合物对污泥燃烧的催化机制不同, 对污泥着火性能的催化主要表现在金属促进了污泥中挥发性有机物的释放。金属对污泥燃烧催化的机理是金属充当氧的载体, 加快氧气扩散速度, 促进了氧的转移。

关键词: 污水污泥; 催化; 金属化合物; 燃烧特性; 动力学; 热重分析

0 引言

污泥是污水生物处理过程中产生的副产物, 是由多种微生物形成的菌胶团与其吸附的有机物和无机物组成的集合体^[1], 一般含有大量的病原菌、寄生虫、致病微生物, 二恶英和重金属Cd、Hg、As等难以降解的有毒有害物质^[2]。如果污泥处理不当或者处置不规范, 如随处堆放或直接填埋, 将会对地下水和生态环境等造成二次污染^[3], 污水污泥处理与处置已成为我国突出的环境问题之一。污泥具有高挥发分、低热值和易着火燃烧等特点, 如果

基金项目: 广东省-教育部产学研合作专项资金项目(2008B090500253)。

开展综合利用,则可成为二次资源。

污泥焚烧处理技术可以使污泥减容、稳定化和无害化^[4-7]并可以同时以热源和气源形式回收污泥中部分能量,是一种有效的污泥处理方法。然而,这种处理方法如果燃烧不完全也可能加大酸性气体和痕量金属元素排放等缺点^[8-9]。欧盟污泥焚烧比率在2005年已达到38%^[10],而我国污泥焚烧技术研究相对落后,因此就我国目前的污泥处理状况而言,应当加大污泥焚烧处理及能源回收利用的理论和试验研究,争取尽快在我国推广污泥焚烧处理方法。

热重分析是研究固体化学反应特性的重要方法,它广泛应用于固体热化学反应特性的研究^[11-12]。国内外很多学者采用热重分析法对不同来源、不同混合比污泥及其与煤混合燃烧行为进行了研究。Font等人^[13]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等人^[14]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。浙江大学的温俊明等^[15]从污泥的热重分析曲线出发,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。重庆大学的王裕明等^[4]对混合工业污泥的综合燃烧特性参数进行了研究,发现混合燃烧过程中,不同来源的污泥基本上保持各自的挥发分析出特性。华中科技大学的苏胜等^[16]却发现污泥和煤混烧特性从总体上表现为污泥与煤共同作用的结果。南开大学沈伯雄等^[17]研究发现不同金属催化剂对垃圾燃烧着火及燃尽性能有一定的催化作用。然而,对于污泥燃烧研究时,目前主要集中在城市单一污泥及其与煤混烧研究,对不同类型污泥混燃的研究不多,特别是金属对污泥催化燃烧特性的影响研究较少。由于污泥种类繁多,不同种类污泥有各自的燃烧特性,如果某些金属能对污泥焚烧有促进作用,则可以实现金属含量高的工业污泥与其他种类污泥进行混燃,进而改善混合污泥的燃烧特性。

本文利用热重分析法研究了含工业污水污泥在添加金属化合物情况下的燃烧特性,有助于进一步摸清污泥的燃烧过程及其燃尽影响因素,以期为工业污泥处理处置及污泥焚烧设备的优化设计、运行及燃烧工况的组织、污泥助燃添加剂的开发提供理论参考。

1 实验设备和样品分析

1.1 实验装置

实验采用德国耐弛公司综合热分析仪(型号为STA409PC),可获得试样的热重(thermogravimetry, TG)曲线、微商热重(differential thermogravimetry, TDG)曲线、差热(differential thermal analysis, DTA)曲线和温度曲线。主要技术数据如下:热天平精度:1 μg;最大试样量 1 000 mg;温度范围:室温~1 400 °C;实验气氛:空气、氮气;升温速率范围:0.1~30 °C/min。

1.2 实验条件

样品粒度小于80目,按要求混合均匀后取样;升温速率为20 °C/min;试样质量9 mg左右;实验氛围:空气,流量为50 mL/min。

1.3 试样

实验样品采用广州市开发区某污水净化厂(下简称:KFQ)的脱水污泥,该污水厂处于广州大型工业园中,其污水处理中工业废水占70%,其污泥的基本金属成分见表1,可见含有工业污水污泥中的金属含量比中国污泥平均值^[18]高。污泥样品提前在恒温烘干箱内于105 °C干燥24 h,经过研磨、筛分,粒径小于80目。对污泥及分别掺混5%的NaCl、Al₂O₃和K₂CO₃金属化合物后的污泥进行热重实验。

表1 试样各成分含量

烧失量/ %	w(TP)/ %	w(TN)/ %	w(Ca)/ %	w(Mg)/ %	w(Na)/ %	w(Fe)/ %
32.2	2.04	3.11	3.71	0.15	5.32	1.53
w(K)/ %	w(Cu)/ 10 ⁻⁶	w(Pb)/ 10 ⁻⁶	w(Ni)/ 10 ⁻⁶	w(Mn)/ 10 ⁻⁶	w(Cr)/ 10 ⁻⁶	w(Zn)/ 10 ⁻⁶
1.08	4567	81.2	148	1844	121	785

为了更好说明金属对污泥燃烧特性的影响,对污泥进行了酸洗(下简称:酸洗污泥),并以同样的条件对酸洗污泥进行热重分析。洗涤程序如下:2 g样品与20 mL去离子水混合,加入HCl溶液,调节pH 1~2,溶液震荡1 h,再用稀释的NH₃溶液(w(NH₃)=1%)洗涤,获得清晰的液体,然后用亚沸蒸馏水洗涤试样,直到液体pH大约为7。最后在105 °C条件下干燥试样24 h。污泥的实验组分见表2。从表2

表2 污水污泥的工业分析和元素分析

元素分析/%							工业分析/%				发热量/ (kJ/kg)
C _{ad}	H _{ad}	N _{ad}	S _{ad}	O _{ad}	Cl _{ad}	M _{ad}	V _{ad}	A _{ad}	FC _{ad}		
33.73	5.25	4.48	1.02	20.13	0.21	8.73	56.12	31.33	3.82	10.24	

可以看出，该含有工业污水的污泥具有高挥发分、低固定碳和低热值的特点。

2 实验结果与分析

2.1 单一污泥热重分析曲线

单一污泥燃烧的TG与DTG曲线见图 1 和图 2。从图 1 可以看出在室温~55 °C 范围内，TG曲线有增重的现象，最大增重约为初始重量的 0.69%，这一现象可能由于：当污泥被加热时，气相环境中氧扩散到污泥的外表面和内部孔隙，在污泥表面发生了物理和化学吸附，由于加热速率低，所以使得氧分子有足够的时间完全覆盖污泥的内外表面。因此，增重现象可以认为是氧吸附到污泥颗粒的表面所引起的。因试样在 105 °C 进行了干燥，在DTG曲线上可以观察到很小的水分析出峰，对应的温度阶段是 80~160 °C，此阶段失重比例为 4.09%，主要是由于污泥中自由水和化学结合水的损失引起的。有 2 个不同温度段(对应温度 189.4~288.6 °C，402.1~511.8 °C)，失重峰比较明显，这应该是污泥所含挥发分的成分比较复杂，各成分的化学键强弱不一致造成方的^[19]，可以理解为挥发分析出。此阶段燃烧过程析出物主要成分是CO₂、CO和部分水蒸气，这在有关文献中也有类似的报道^[15-16]；第 4 个失重峰(温度约 855~933 °C)不是很明显，应该是污泥中的少量固定碳的燃烧过程。可见污泥的燃烧放热过程中挥发分所起的作用远大于固定碳所起的作用。

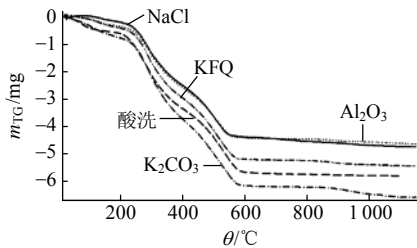


图 1 单一、酸洗及添加不同金属化合物污泥燃烧 TG 曲线
Fig. 1 TG curves of single sewage sludge, washing by acid and adding different metallic compounds

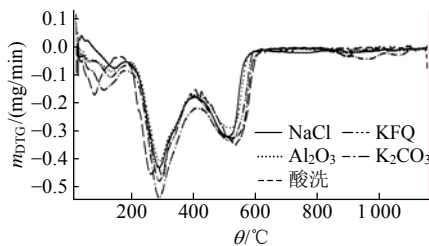


图 2 单一、酸洗及添加不同金属化合物污泥燃烧 DTG 曲线
Fig. 2 DTG curves of single sewage sludge, washing by acid and adding different metallic compounds

固定碳燃烧阶段不明显可能原因有：①污泥中灰分含量高达 31.33%，其自身固定碳含量过低；②实验时试样的粒度及装填不够均匀，使曲线清晰度降低^[20]；③燃烧的过程是从颗粒表面逐渐到内部，最后才能接触到固定碳，且污泥中大量挥发分的析出燃烧消耗了颗粒周围的氧气，阻碍了固定碳与氧气的接触^[21]。

2.2 掺杂金属及酸洗后污泥热重曲线

污泥添加金属化合物及酸洗后的TG和DTG曲线见图 1 和图 2，污泥燃烧的特征参数见表 3 和表 4。从表 3 可以看出，污泥添加 5%的NaCl、K₂CO₃和Al₂O₃后，其燃烧参数有不同程度的变化，说明含不同金属化合物对污泥燃烧特性有一定的影响。污泥添加K₂CO₃后，最大燃烧速率(dw/dτ)_{max}和平均燃烧速率(dw/dτ)_{mean}所增加，ΔT_{1/3}和t_e有所减少；添加NaCl后T_{max}、ΔT_{1/2}降低；添加Al₂O₃后t_e降低，ΔT_{1/2}则基本不变化。说明不同金属元素对污泥燃烧的作用各有不同，在一定的情况下可以表现为催化燃烧。污泥经过酸洗后，可以看出污泥的平均燃烧速率(dw/dτ)_{mean}增加，燃尽时间缩短，温度降低，但是t_e和ΔT_{1/2}有所增加。引起这种变化的原因可能是：①污泥经过酸洗后，堵塞试样微孔表面的无机物被剔除，使得挥发分析出阻力减少；②另外污泥酸洗后还可以脱除部分无机物产生微孔导致污泥比表面积增加；③试样总体有机成分百分比增加等，这些因素均有利于污泥燃烧的进行和燃烧转化率的提高。

表 3 实验污泥的燃烧特征参数

Tab. 3 Combustion characteristics of the experimental industrial sludge

试样	$\phi^{1)}/$ (K/min)	$T_i^{2)}/$ K	$(dw/d\tau)_{max}^{3)}/$ (mg/min)	$(dw/d\tau)_{mean}^{4)}/$ (mg/min)	$T_{max}^{5)}/$ K	$T_h^{6)}/$ K
KFQ	20	525.95	0.473 9	0.123 4	561.75	1 168.8
酸洗污泥	20	500.25	0.441 6	0.182 1	534.15	887.6
加 5% KCO ₃	20	524.55	0.528 9	0.134 7	566.00	1 263.3
加 5% NaCl	20	522.25	0.427 1	0.101 5	561.27	1 221.3
加 5% Al ₂ O ₃	20	524.55	0.402 7	0.098 4	564.32	1 229.3
试样	$\tau_a^{7)}/$ min	$\Delta T_{1/2}^{8)}/$ K	$\Delta T_{1/3}^{9)}/$ K	$t_p^{10)}/$ min	$t_e^{11)}/$ min	$\Delta T_{1/2}^{12)}/$ min
KFQ	43.28	518.8	505.84	13.2	11.7	11.4
酸洗污泥	31.28	494.5	482.33	14.5	12.8	12.5
加 5% KCO ₃	48.00	519.1	503.51	13.5	11.6	11.4
加 5% NaCl	45.90	516.3	506.27	13.5	11.8	11.6
加 5% Al ₂ O ₃	46.30	519.3	506.92	13.4	11.6	11.4

注：1)—升温速率；2)—着火温度(挥发分析出初温)；3)——最大燃烧速率(挥发分最大释放速度)；4)——平均燃烧速率；5)——最大燃烧速率(dw/dτ)_{max}对应的峰值温度；6)——燃尽温度；7)——燃尽时间；8)——半峰宽度所对应的温度；9)——1/3 峰宽度所对应的温度；10)——最大失重率对应的时间；11)——着火时间；12)——半峰宽度所对应的的时间。

表4 实验污泥的综合燃烧特性参数
Tab. 4 Synthetical combustion characteristics of the experimental sewage sludge

试样	$\phi^{1)}/$ (K/min)	$D^{2)}/$ ($10^{-6}\text{mg}\cdot$ $\text{K}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$)				$C_b^{6)}/$ (10^{-6}min^{-1})
		$f_1^{3)}/\%$	$f_2^{4)}/\%$	$f_3^{5)}/\%$	$f_4^{6)}/\%$	
KFQ	20	1.667 7	14.00	84.00	98	27.175
酸洗	20	1.714 2	13.91	84.09	98	37.393
加5%KCO ₃	20	1.855 7	17.65	80.35	98	29.542
加5%NaCl	20	1.503 0	9.61	88.39	98	18.509
加5%Al ₂ O ₃	20	1.407 7	13.12	84.88	98	24.050

试样	$S^{7)}/$ ($10^{-10}\text{mg}^2\cdot$ $\text{K}^{-3}\cdot\text{min}^{-2}$)	$C^{8)}/$ ($10^{-6}\text{mg}\cdot$ $\text{K}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$)	$D_f^{9)}/$ ($10^{-4}\text{mg}\cdot$ $\text{K}^{-1}\cdot\text{min}^{-3}$)	$D_i^{10)}/$ ($10^{-3}\text{mg}\cdot$ $\text{K}^{-1}\cdot\text{min}^{-2}$)	$S_{DTA}^{11)}/$ ($\mu\text{V}/\text{mg}$)
酸洗	3.619 8	1.764 8	1.899 8	2.379 7	5447
加5%KCO ₃	2.048 8	1.922 0	2.957 2	3.377 1	7128
加5%NaCl	1.301 8	1.565 9	2.297 8	2.667 9	3242
加5%Al ₂ O ₃	1.171 2	1.463 5	2.271 4	2.587 4	2674

注: 1)—升温速率; 2)—挥发分特性指数; 3)—初期燃尽率; 4)—后期燃尽率; 5)—总燃尽率; 6)—燃尽指数; 7)——综合燃烧特性指数; 8)——可燃性指数^[22], C 越大, 试样的燃烧着火稳定性越好; 9)——燃尽指数^[23]; 10)——着火指数^[23]; 11)——DTA曲线面积。

3 污泥催化燃烧效果

3.1 着火特性分析

本文采用TG-DTG方法^[24]来确定着火温度 T_i (图3), 各试样着火温度见表3。由于污泥中的挥发分含量很高, 而比较难燃尽的固定碳的比重相当小, 因此污泥易着火燃烧, 着火温度相对较低。由表3可知, 试样KFQ污泥的着火点是525.95 K, 加不同金属后其着火温度各有不同程度的下降, 其中添加NaCl试样温度下降最多, 而K₂CO₃和Al₂O₃影响程度相差不大, 说明NaCl对污泥着火的催化作用要大于K₂CO₃和Al₂O₃。污泥经过酸洗后, 其着火点下降了25 K, 表明酸洗可能改变了污泥的成分和空间结构, 导致其着火特性有很大的改变。

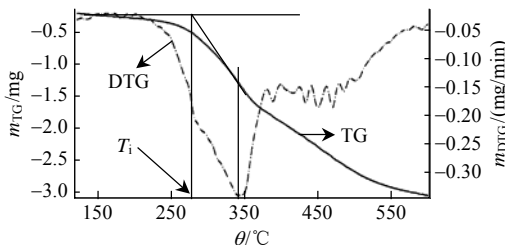


图3 着火温度定义示意图

Fig. 3 Sketch of kindling point T_i

催化燃烧的特点是降低反应所需的活化能, 使反应能在较低的温度下进行。在热重分析系统中, 由于温度是线性升温, 催化剂降低反应的活化能表现为使污泥的着火点降低, 着火过程为从无化学反

应向稳定的强烈放热反应状态的过渡过程^[25]。由于污泥本身含有一定的结晶水, 在加热过程中首先释放出水, 然后是着火与稳定燃烧, 显然, 该着火温度值越低, 表明催化剂对污泥着火越有利。在加入这3种5%的金属化合物后, 污泥的着火都有不同程度的提前。从污泥燃烧的过程分析看出, 污泥在着火阶段, 主要表现为挥发分的释放和燃烧。污泥中有机成分是复杂的碳氢化合物, 一般是长链结构。这些长链结构在一定温度作用下断裂, 释放出低分子量的气态物质, 这些物质一般着火点较低。当污泥表面的这些气态低分子量的碳氢化合物质量分数达到一定值时, 与氧气化合反应放热远远大于散热, 使反应迅速加快, 形成着火。

3.2 挥发分特性指数

单纯用着火温度来衡量含工业污水污泥的着火特性是不够的, 在燃料燃烧过程中, 挥发分的析出直接影响燃烧的着火温度, 文中采用挥发分特性指数 D ^[26]对试样燃烧挥发分析出情况进行描述:

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

$D(\text{mg}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{min}^{-1})$ 越大, 试样的挥发析出特性越好, 燃烧反应越易进行, 越有利于工业污泥的燃烧。由表4可以看出, KFQ含工业污水污泥添加K₂CO₃和经过酸洗后燃烧过程中污泥的挥发析出性要提高, 而添加NaCl和Al₂O₃挥发析出性有所下降。

3.3 燃尽特性分析

本文将试样失重占总失重的98%时对应的温度定义为燃尽温度 T_b 。燃尽特性是表征可燃物燃烧性能的一个重要指标, 用燃尽指数 C_b ^[24]来描述工业污泥的燃尽特性, 可定义如下:

$$C_b = (f_1 \cdot f_2)/\tau_0 \quad (2)$$

式中: f_1 为TG曲线上着火点对应的试样失重量与试样中可燃质含量的比值; 将试样燃烧失重从开始到燃烧98%可燃质的时间定义为燃尽时间 τ_0 , τ_0 时刻所对应的试样失重量与试样中可燃质含量的比值定义为总燃尽率 f , 则后期燃尽率 $f_2 = f - f_1$ 。其中, f_1 反映了挥发分相对含量、工业污泥着火特性的影响, f_1 越大, 工业污泥可燃性越佳; f_2 反映了工业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, 工业污泥的燃尽性能越佳。

从表4中可以看出, 污泥的初期燃尽率 f_1 除在添加K₂CO₃后有所增加外, 酸洗和污泥添加NaCl和Al₂O₃后都有所下降。添加K₂CO₃和酸洗污泥燃尽指数 C_b 增加, 而添加NaCl和Al₂O₃有所下降。

3.4 综合燃烧特性分析

为全面评价试样的燃烧情况，采用综合燃烧特性指数 $S^{[27]}$ 来表征试样的整体燃烧特性：

$$S = \frac{(dw/d\tau)_{\text{mean}} \cdot (dw/d\tau)_{\text{max}}}{T_i^2 \cdot T_h} \quad (3)$$

式中： $(dw/d\tau)_{\text{max}}$ 为最大燃烧速率， mg/min ； $(dw/d\tau)_{\text{mean}}$ 为平均燃烧速率， mg/min ，其值越大，表明燃尽越快。综合燃烧特性指数 S 全面反映了试样的着火和燃尽性能， $S(\text{mg}^2 \cdot \text{K}^{-3} \cdot \text{min}^{-2})$ 越大说明试样的综合燃烧性能越佳。

工业污泥中尽管挥发分含量很大，但是氧元素却占其中很大一部分。氧虽然可以助燃，但是它在试样中的含量相对大气中氧含量很少。氮既不能燃烧也不能助燃，而且燃烧中还会生成有害气体 NO_x 。氢和硫是可燃元素，其中硫的发热量低，而氢的发热量高。但在工业污泥中这两者的含量都相对较少。碳元素发热量大，在燃烧中起主导作用。虽然污泥挥发分很高，极易着火燃烧，着火温度和燃尽温度相对都较低，但是燃烧并不是特别剧烈，综合燃烧性能不是很高。

从表 4 中可以看出，污泥添加 K_2CO_3 和污泥酸洗后燃尽指数 C_b 增加，而添加 NaCl 和 Al_2O_3 有所下降。综合燃烧特性指数能较好地反映工业污泥的燃烧特性，这对于判别单及混合工业污泥的燃烧特性有着应用价值，也说明 K_2CO_3 对污泥的催化性能比 NaCl 和 Al_2O_3 好。

3.5 污泥燃烧的 DTA 曲线

图 4 为污泥燃烧过程的 DTA 图。尽管 DTA 曲线本身不是热量曲线，但是可以反映试样在整个燃烧过程中热量随温度的变化规律。根据差热分析理论，可得表示反应放热量与差热峰值面积关系的差热曲线方程：

$$\Delta H = \int_c^0 [\Delta T - \Delta T_c] d\tau = \beta F \quad (4)$$

式中： ΔH 为反应放热量， J ； β 为比例常数，即试样和参比物与金属块之间的传热系数， J/mm^2 ； ΔT 为试样与参比物之间的温差， $^{\circ}\text{C}$ ； ΔT_c 为差热曲线的基线形成的温差， $^{\circ}\text{C}$ ； τ 为加热时间， min ； F 为差热峰面积，即差热曲线和基线之间的面积， mm^2 ； c 为开始放热时的时间。

从图 4 可以看出，在燃烧前期，差热曲线上的放热峰不明显，和后面的最大峰连在一起，2 个放热峰有部分重叠现象，说明挥发分的释放和燃烧是连续进行的。此阶段对应着挥发分的析出和燃烧，

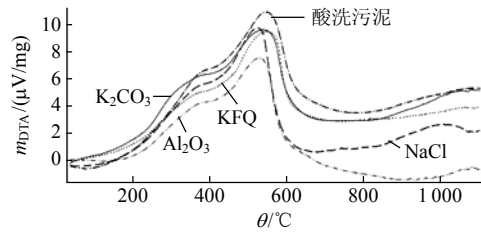


图 4 单一、酸洗及添加不同金属化合物污泥燃烧 DTA 曲线

Fig. 4 TG curves of single sewage sludge, washing by acid and adding different metallic compounds

放热峰值对应温度在 $300\sim 570^{\circ}\text{C}$ ，此时挥发分剧烈燃烧，峰值对应温度和 DTG 曲线上第 2 个峰最大失重速率对应温度一致。说明工业污泥着火温度和燃尽温度均较低，易于燃尽的特点。由曲线的放热峰形状，可以看出不同试样由于添加的金属不同，其峰值稍微有些变化。结合表 4 其峰面积来看，添加 K_2CO_3 情况下面积最大，说明其催化能力最强，这与前面讨论的综合燃烧特性指数 S 和燃尽指数 C_b 结果一致。

4 动力学特征

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：

$$da/d\tau = k(1-a)^n \quad (5)$$

式中： τ 为反应时间； k 为速率常数； n 为反应级数； a 为转化率， $\%$ 。

$$a = (W_0 - W)/(W_0 - W_\infty) \quad (6)$$

式中 W_0 是试样初始质量； W 为试样在温度 T 时的质量； W_∞ 为实验燃烧最终质量。

由 Arrhenius 公式得： $k = Ae^{-E/(RT)}$ ，式中： R 为气体常数， $8.314(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ ； E 为表观活化能， $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； A 为频率因子， min^{-1} 或 s^{-1} 。定义升温速率： $\phi = dT/d\tau$ 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 $^{[28]}$ 。

$$\frac{da}{dt} = Ae^{-E/(RT)}(1-a)^n \quad (7)$$

$$\int_0^a \frac{da}{(1-a)^n} = \frac{A}{\phi} \int_{T_0}^T e^{-E/(RT)} dT \quad (8)$$

根据 Doyle 关系(取前两项近似)，积分移项得到：

$$\ln\left[-\frac{\ln(1-a)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\phi E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT}, \quad n=1 \quad (9)$$

$$\ln\left[-\frac{1-(1-a)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\phi E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT}, \quad n \neq 1 \quad (10)$$

令 $m = \ln\left[\frac{AR}{\phi E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right]$, 对于本实验中反应温区及大部分 E 值、 m 的值近似看做常数, 令 $b = -\frac{E}{R}$, $X = \frac{1}{T}$, $Y = \ln\left[-\frac{\ln(1-a)}{T^2}\right]$, $n=1$, $Y = \ln\left[-\frac{1-(1-a)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right]$, $n \neq 1$. 则有, $Y = m + bX$. 以不同的反应级数 n 带入试探求解, 并进行线性拟合, 数据的线性越好, 则反应机理函数选择的越适合, 由此直线的斜率可求得活化能 E .

从污泥及其混合物燃烧的宏观动力学角度, 将失重过程的 4 个阶段与 4 个相互独立的连续的、平行反应相对应, 假设混合试样等由 4 部分物质(即水分析出, 挥发分 1、挥发分 2 和固定碳)组成, 各部分物质在升温过程中单独进行反应^[15]. 在实验数据的处理过程中发现, 无论是单步反应还是多步反应, 在每步反应中, DTG 峰值两侧的反应机理一般不可能相同. 本研究中将试样 DTG 曲线中燃烧速率较大的挥发分 1、挥发分 2 失重峰峰值前后采用不同的燃烧机理模型来描述.

以污泥添加 NaCl 化合物燃烧为例, 求取 DTG 曲线第 1 个挥发分失重峰前后反应机理及活化能 E . 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, 2). 图 5 为峰前($n=0.5$)和峰后($n=2$)的动力学参数求解图. 动力学参数的求解结果见表 5. 各阶段拟合方

程的可决系数在 0.9507~0.9970, 线性比较好, 说明最终确定的各个试样的反应级数比较合理.

在燃烧动力学参数中, 活化能是非常重要的参数, 它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描述试样的着火性能. 由表 5 可以看出, 污

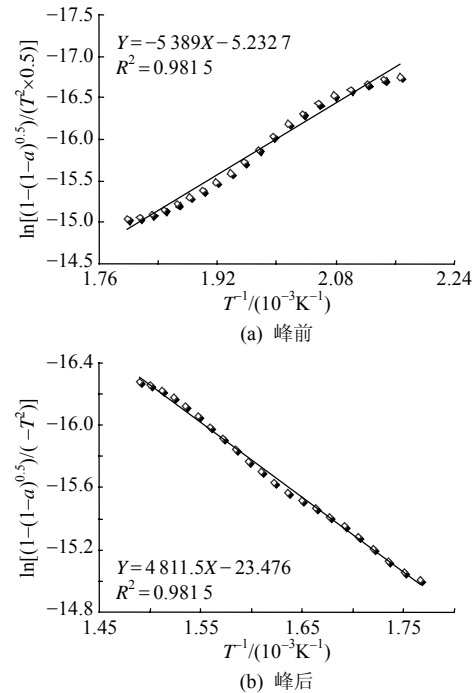


图 5 污泥添加 NaCl 后挥发分第 1 失重峰前后动力学参数图解

Fig. 5 Kinetic plots for the first devolatilisation of sewage sludge after adding NaCl compound

表 5 试样燃烧动力学参数

Tab. 5 Kinetic parameters for combustion of sewage sludge

处理方式	燃烧阶段	对应的温度区间/°C	反应级数 n	拟合方程	可决系数 R^2	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
无	挥发分 1 峰前	188.3~288.6	0.5	$Y = -3092.2X - 8.5503$	0.9527	25.70
	挥发分 1 峰后	288.6~402.1	2	$Y = -2413.8X - 9.2535$	0.9766	20.06
	挥发分 2 峰前	402.1~511.8	1.5	$Y = -3346.4X - 8.2671$	0.9562	27.81
	挥发分 2 峰后	511.8~597	2	$Y = -16010X + 7.9349$	0.9942	133.04
加 5%Al ₂ O ₃	挥发分 1 峰前	196.6~290.1	0.5	$Y = -3318.9X - 8.1382$	0.9646	27.58
	挥发分 1 峰后	290.1~393.1	2	$Y = -3042.4X - 8.1993$	0.9823	25.28
	挥发分 2 峰前	393.1~514.6	1.5	$Y = -2466.7X - 9.4042$	0.9561	20.50
	挥发分 2 峰后	514.6~597.2	2	$Y = -15524X + 7.9081$	0.9868	129
加 5%NaCl	挥发分 1 峰前	187.6~288.3	0.5	$Y = -5389X - 5.2327$	0.9815	44.78
	挥发分 1 峰后	288.3~399.1	2	$Y = 4811.5X - 23.478$	0.9970	39.98
	挥发分 2 峰前	399.1~508.6	1.5	$Y = -2641.9X - 12.526$	0.9720	21.95
	挥发分 2 峰后	508.6~584.5	2	$Y = 31653X - 55.745$	0.9516	263.04
加 5%K ₂ CO ₃	挥发分 1 峰前	194.2~288.4	0.5	$Y = -2129.7X - 9.9278$	0.9507	17.70
	挥发分 1 峰后	288.4~410.9	2	$Y = -2536.2X - 8.8409$	0.9817	22.42
	挥发分 2 峰前	410.9~518.7	1.5	$Y = -2162.1X - 9.8462$	0.9640	17.97
	挥发分 2 峰后	518.7~611.8	2	$Y = -11464X + 2.4865$	0.9921	95.27
酸洗	挥发分 1 峰前	173.4~299.5	0.5	$Y = -2755X - 8.8284$	0.9795	22.89
	挥发分 1 峰后	299.5~404.9	2	$Y = -2156.8X - 9.4519$	0.9819	17.92
	挥发分 2 峰前	404.9~532	1.5	$Y = -1699.6X - 10.473$	0.9533	14.12
	挥发分 2 峰后	532~610.3	2	$Y = -20787X + 14.064$	0.9900	172.74

泥在添加同样比例不同金属化合物后, 燃烧过程中的活化能都有不同程度的变化。其中添加 5%Al₂O₃ 后第 2 个失重峰活化能降低, 而第 1 个失重峰却升高; 添加NaCl后除第 2 失重峰前活化能降低外, 其他阶段都有所升高; 添加K₂CO₃后出第 1 失重峰后活化能升高外, 其余都有所降低; 污泥经过酸洗后, 除第 2 失重峰后活化能升高外其余都有所降低。因此, 金属在污泥燃烧过程中, 不同阶段表现出不同的催化能力。

5 讨论

关于燃料的燃烧机理一般从 2 个方面来进行分析, 即挥发分的燃烧与焦炭的燃烧。污泥受热时, 表面上或渗在空隙里的水分首先蒸发而变成干燥的污泥, 接着就是挥发分的逐渐析出, 当外界温度较高又有足够的氧时, 析出的挥发分就会燃烧, 最后才是固定碳的着火和燃烧^[4]。因此, 可以说污泥的燃烧过程是从挥发分的着火燃烧开始的, 挥发分的析出过程制约着污泥的燃烧过程。从燃烧TG、DTG和DTA曲线可以看出, 污泥在低温段和高温段的燃烧特性有差异, 挥发分燃烧属典型的气相着火燃烧, 固定碳燃烧在气-固相表面进行, 因此, 对污泥燃烧进行动力学分段分析是合理的。

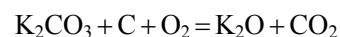
已有研究表明, 碱金属氧化物及碱土金属盐类对C+O₂的反应都有催化作用^[23,29]。污泥的催化燃烧与固体燃料煤相似, 属于多相催化反应过程, 多相催化理论是以固体能带概念为基础的电子催化理论, 催化剂活性归因于固体中的电子(或空穴)浓度和电子转移趋势大小, 表面活性中心被认为是表面配位不饱和的离子(氧化物)。鉴于污泥中金属催化燃烧的机理研究较少, 而煤的催化燃烧过程研究较为成熟, 可以从金属催化煤燃烧入手, 推测污泥中金属的催化燃烧机理。

污泥中含有大量有机组分, 可能由含有多取代基的芳香环族以各种相对弱的脂肪桥链和醚键连接组成, 官能团的数量与污泥种类有关^[30-31]。煤的催化着火机理研究认为: 煤粉着火起燃是含氧官能团、烷基侧链裂解和桥键断裂的过程。金属离子Me⁺能与煤表面含氧基团形成表面络合盐CO⁻Me⁺, 它们可以与芳性碳和脂肪碳相连, 由于金属元素有供电子效应, 可使氧传递到碳环或碳链上, 迫使它不稳定而破裂, 生成CO、CO₂逸出^[32-33]。也有人^[34]认为: 当煤粉中浸入金属离子(盐)和氧化物时, 这些

活性物质可渗透到煤的结构单元内, 如稳定组、镜质组和惰质组(丝质组), 与官能团发生作用并削弱脂肪侧链键和桥键的键能, 因而煤的大分子结构易被破坏, 使燃烧率增加。

由以上分析推测, 加入碱金属化合物污泥的催化燃烧经历如下: 金属离子型助燃剂浸入污泥的内部, 均匀地附着在C上, 使污泥活性表面增大, 并先于气相中的氧气发生氧化反应, 生成不稳定的中间态金属氧化物, 该氧化物作为氧气载体使氧传递到污泥的碳原子上, 使C氧化速度大大加快, 迅速生成CO₂, 此时还原的过渡金属元素再次与氧气反应, 不定价位的、不稳定的中间态氧化物在整个催化燃烧过程中起到氧传递的作用; 在烧焦后期, 有些不稳定的中间态过渡金属氧化物转化为稳定态氧化物, 催化活性降低, 催化燃烧效果逐渐减少。由表 5 看到: 污泥燃烧后期(第 2 失重峰后), 过渡金属型离子助燃剂的催化效果不明显, 表现为活化能E升高, 该实验结果证实了以上假设。

以碳酸钾为例, K能与污泥表面含氧基团形成表面络合盐COK, 它可以与芳性碳和脂肪碳相连, 由于钾的供电子效应, 可通过氧传递到碳环或碳链上, 迫使它不稳定而破裂, 生成CO、CO₂逸出, 在水分子的作用下, 再重新形成表面络合盐, 表面络合盐担负着活性中心的作用, 催化反应方程式为



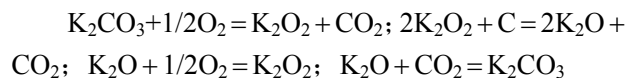
催化剂在反应过程中产生中间化合物, 如金属氧化物, 充当氧的载体, 促进了氧从气相向碳表面的扩散:



碱金属氧化物还可以通过下面 2 个反应产生:



催化氧化反应过程为:



徐谷衡等^[25]用X衍射仪分析了K₂CO₃催化燃烧产物, 结果显示固体化合物中含有KHCO₃、K₂CO₃·nH₂O、KOH、K₂O、K₂O₂等衍生物, 可见上述催化反应机理推断有一定的事实依据。过渡金属氧化物Al₂O₃的催化燃烧效果远不如碱土金属盐类好, 其原因可能在于, 碱土金属的盐类大多可溶解于水, 故在与原污泥混合时, 其分子可以进入污泥的晶格内部^[35], 与污泥的接触面比较大。另外本实验NaCl的催化性不显著可能由于污泥本身已经

含有足够的 Na^+ 和 Cl^- (表1和表2),外界加入反而使添加剂包裹在炭粒表面,堵塞气孔,导致污泥的燃烧性能下降,阻碍其催化性能,这与李梅等人研究煤燃烧催化结果一致^[36]。可见催化剂添加量并不是越大越好,而是存在一个最佳范围。

马永明等^[37]研究了以稀酸和氟化物两步处理脱除石墨中矿物质试验,认为用稀盐酸预处理可以除去试样中大部分K、Na、Ca、Mg、Fe等元素的氧化物、碳酸盐和部分氧化铝,本实验酸洗前后样品的电镜谱图和能谱分析也有同样的结果(图6和图7)。因此可以认为:①经过酸洗后试样去除了部分无机物,且经过蒸馏水清洗,灰分也有所减少,对燃烧而言应有利于反应进行;②由于酸洗试样去除了部分无机物和灰分,使酸洗试样的孔体积增加,比表面积也相应增加,即试样中参与反应的表面积增加,这就直接引起酸洗试样燃烧反应速率的明显加快,与煤的燃烧结果是一样的^[38];③由于堵塞微孔表面的无机物的减少使得挥发分析出阻力减少,这也有利于燃烧反应的进行。由于污泥中无机组分K、Na、Ca、Mg、Fe等对污泥的氧化反应都起到一定程度的催化作用,但酸洗后去除了部分具有催化性能的矿物质,上述两种相反作用可能有一部分相互抵消,而酸洗后的污泥燃烧性能又高于

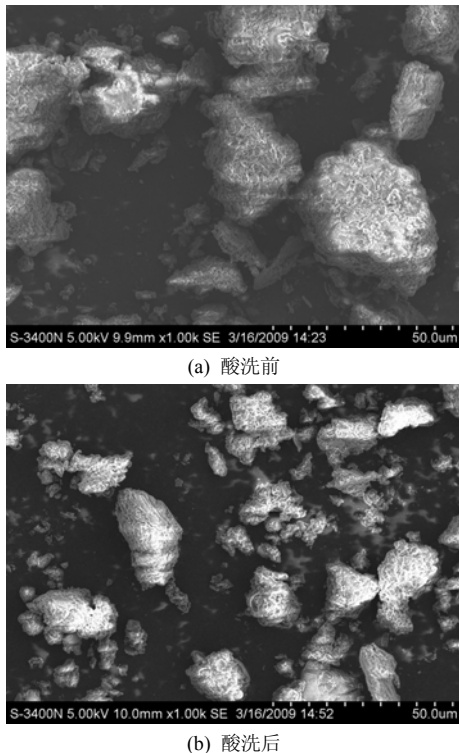


图6 污泥酸洗前后的SEM图

Fig. 6 SEM photographs of sludge before and after acid treatment

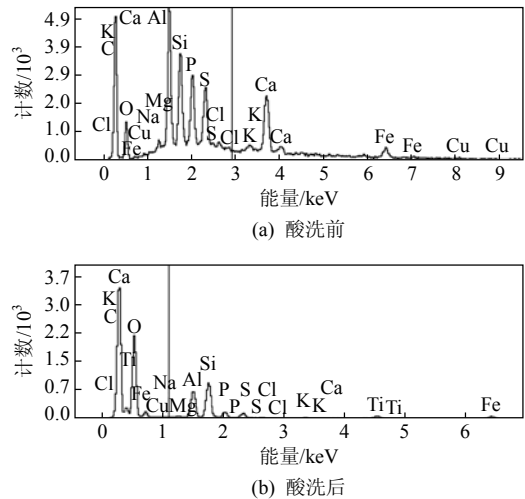


图7 酸洗前后污泥的能谱分析

Fig. 7 EDS spectra analysis of sludge before and after acid treatment

原污泥,足见污泥中矿物质催化作用是相当可观的。另外酸洗前污泥中多种金属离子能协同提高其溶解度和分散性,不同离子间也有相互促进作用,因而有更好的催化效果,也抵消了酸洗后由于空间结构发生变化引起的催化作用。

6 结论

1) 试样燃烧中有4个失重峰,其中挥发分的析出和燃烧制约着污泥整个燃烧过程,并且污泥在低温段和高温段的燃烧特性有差异。

2) 污泥添加不同金属化合物后,其着火点有一定的下降,对污泥的燃烧有一定的促进作用;不同金属元素化合物的加入改变了污泥的燃尽特性、挥发特性及综合燃烧特性指数,对污泥燃烧性能有一定的改善;添加不同金属化合物后污泥燃烧在不同阶段对应的活化能有很大差异,使燃烧易于进行;在燃烧的不同阶段金属化合物表现出不同的催化能力,其中燃烧的整个过程中 K_2CO_3 表现出的催化性能强于 NaCl 和 Al_2O_3 。

3) 污泥经过酸洗后,其空间结构和化学成分发生了变化,燃烧反应速率有明显的提高,活化能降低,反应活性增加,综合燃烧性能指数提高。

4) 含不同金属化合物对于污泥燃烧的催化机制和作用有些差异。金属化合物对污泥着火性能的催化提高主要是这些金属的加入促进了污泥中挥发性有机物的释放,使着火提前;不同燃烧阶段反应活性增加其催化机理是金属充当氧的载体,加快氧气扩散速度,促进了氧的转移,使污泥燃烧反应易于进行。

参考文献

- [1] Stephen R S. A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge[J]. *Environment International*, 2009, 35(1): 142-156.
- [2] 周立祥, 沈其荣, 陈同斌, 等. 重金属及养分元素在城市污泥主要成分中的分配及其化学形态[J]. *环境科学学报*, 2000, 20(3): 269-274.
Zhou Lixiang, Shen Qirong, Chen Tongbing, et al. Distribution and chemical form of heavy metals in the principal components of undigested sludge[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2000, 20(3): 269-274(in Chinese).
- [3] Fytli D, Zabanitou A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods-a review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008, 12(1): 116-140.
- [4] 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 Yuming, Hu Jianhong, Ran Jingyu, et al. Experimental study oil combustion and kinetic characteristics of mixed industrial sludge [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2007, 27(17): 44-50(in Chinese).
- [5] 姚洪, 罗光前, 徐明厚, 等. 煤和污泥燃烧和气化过程中汞析出行为的研究[J]. *中国电机工程学报*, 2007, 27(2): 64-69.
Yao Hong, Luo Guangqian, Xu Minghou, et al. Study on behaviors of mercury emission during combustion/gasification processes of coal and sludges[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2007, 27(2): 64-69(in Chinese).
- [6] Chin S, Jurng J, Jae-Heon L, et al. Oxygen-enriched air for co-incineration of organic sludges with municipal solid waste: A pilot plant experiment[J]. *Waste Management*, 2008, 28(12): 2684-2689.
- [7] Vamvuka D, Salpigidou N, Kastanaki E, et al. Possibility of using paper sludge in co-firing applications[J]. *Fuel*, 2009, 88(4): 637-643.
- [8] 吴成军, 段钰锋, 赵长遂. 污泥与煤混烧中飞灰对汞的吸附特性[J]. *中国电机工程学报*, 2008, 28(4): 54-59.
Wu Chengjun, Duan Yufeng, Zhao Changsu. Adsorption characterization of mercury by fly ashes during co-combustion of sludge and coal[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2008, 28(4): 54-59(in Chinese).
- [9] Tang ping, Zhao Youcai, Xia Fengyi. Thermal behaviors and heavy metal vaporization of phosphatized tannery sludge in incineration process[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(9): 1146-1152.
- [10] Werther J, Ogada T. Sewage sludge combustion[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1999, 25(1): 55-116.
- [11] 李相国, 马保国, 徐立, 等. 废轮胎胶粉与煤混烧的热重分析[J]. *中国电机工程学报*, 2007, 27(14): 51-55.
Li Xiangguo, Ma Baoguo, Xu Li, et al. Investigation on combustion behavior of the mixtures of waste tyres and pulverized coal[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2007, 27(14): 51-55(in Chinese).
- [12] 舒朝晖, 田季林, 赵永椿, 等. 煤及其低温灰的热重实验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2007, 27(14): 46-50.
Shu Zhaohui, Tian Jilin, Zhao Yongchun, et al. Thermogravimetric experiment study on pulverized coal and its low temperature ash[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2007, 27(14): 46-50(in Chinese).
- [13] 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(1): 924-927.
- [14] Otero M, Diez C, Calvo L F, et al. Analysis of the co-combustion of sewage sludge and coal by TG-MS[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2002, 22(4): 319-329.
- [15] 温俊明, 池涌, 刘渊源, 等. 城市污水污泥的燃烧动力学特性研究[J]. *电站系统工程*, 2004, 20(5): 5-8.
Wen Junmin, Chi Yong, Liu Yuanyuan, et al. Study on kinetics of municipal sewage sludge combustion[J]. *Power System Engineering*, 2004, 20(5): 5-8(in Chinese).
- [16] 苏胜, 李培生, 孙学信, 等. 污泥基本特性及其与煤混烧的热重研究[J]. *热力发电*, 2004, 33(9): 69-71, 74.
Su Shen, Li Peisheng, Sun Xuexing, et al. The general characteristic of sludge and its TGA curves of blends with coal[J]. *Thermal Power Generation*, 2004, 33(9): 69-71, 74(in Chinese).
- [17] 沈伯雄, 秦磊. 垃圾催化燃烧的热重分析研究[J]. *燃料化学学报*, 2005, 33(2): 189-193.
Shen Boxiong, Qin Lei. Study on MSW catalytic combustion by TGA[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2005, 33(2): 189-193(in Chinese).
- [18] 陈同斌, 黄启飞, 高定, 等. 中国城市污泥的重金属含量及其变化趋势[J]. *环境科学学报*, 2003, 23(5): 561-569.
Chen Tongbing, Huang Qifei, Gao Ding, et al. Heavy metal concentrations and their decreasing trends in sewage sludge of China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2003, 23(5): 561-569(in Chinese).
- [19] 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: 自然科学版*, 2001, 41(10): 90-92.
Feng Hua, Zhang Yanguo, Qiu Tian, et al. Pyrolysis properties of municipal sewage sludge[J]. *Journal of Tsinghua University: Science. & Technology*, 2001, 41(10): 90-92(in Chinese).
- [20] 于伯龄, 姜胶东. 实用热分析[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1990, 16-21.
- [21] Cui H, Ninomiya Y, Masui M, et al. Fundamental behavior in combustion of raw sewage sludge[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(1): 77-83.
- [22] 于开江, 吕剑虹. 锅炉主气温和一级气温的优化控制[J]. *动力工程*, 2004, 24(2): 212-217.
Yu Kaijiang, Lu Jianhong. The optimization control of main steam's and first stage steam's temperature in the boiler[J]. *Power Engineering*, 2004, 24(2): 212-217(in Chinese).
- [23] Ma B G, Li X G, Xu L, et al. Investigation on catalyzed combustion of high ash coal by thermogravimetric analysis[J]. *Thermochimica Acta*, 2006(445): 19-22.
- [24] 聂其红, 孙绍增, 李争起, 等. 褐煤混煤燃烧特性的热重分析法研究[J]. *燃烧科学与技术*, 2001, 7(1): 72-76.
Nie Qihong, Sun Shaozeng, Li Zhengqi, et al. Thermogravimetric analysis on the combustion characteristics of brown coal blends[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2001, 7(1): 72-76(in Chinese).
- [25] 徐谷衡, 蒋君衍, 张鹤生. 煤催化着火机理[J]. *同济大学学报*, 1993, 21(3): 415-420.
Xu Guhen, Jiang Junhen, Zhang Hesheng. Mechanism of catalysed ignition of coal[J]. *Journal of Tongji University*, 1993, 21(3): 415-420(in Chinese).
- [26] 陈建愿, 孙学信. 挥发分释放特征指数及其燃烧特征指数的确定[J]. *动力工程*, 1987, 7(5): 33-36.
Chen Jianyuan, Sun Xuexing. Confirmation the indexes of volatile release and combustibility[J]. *Power Engineering*, 1987, 7(5):

- 33-36(in Chinese).
- [27] Shen Boxiong, Liu Dechang, Lu Jidong. Study on ignition and combustion of petroleum coke[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2000, 3(101): 60-64.
- [28] 陈镜泓, 李传儒. 热分析及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1985, 120-132.
- [29] 陈海峰, 沙兴中, 徐依青, 等. 催化剂对煤着火特性的影响 II: 不同催化剂对爆催化着火的影响[J]. 燃料化学学报, 1993, 21(2): 180-184.
Chen haifeng, Sha Xingzhong, Xu Yiqing, et al. Catalytic ignite on property of coal(II): the effects of different catalysts[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1993, 21(2): 180-184(in Chinese).
- [30] 莫测辉, 蔡全英, 吴启堂, 等. 城市污泥中有机污染物的研究进展[J]. 农业环境保护, 2001, 20(4): 273-276.
Mo Cehui, Cai Quanying, Wu Qitang, et al. Research advances on organic pollutants in municipal sludge[J]. Agro-environmental Protection, 2001, 20(4): 273-276(in Chinese).
- [31] 何晶晶, 鄂立明, 陈正夫, 等. 污水厂污泥低温热化学转化过程机理研究[J]. 中国环境科学, 1998, 18(1): 39-42.
He Pingjing, Shao Liming, Chen Zhengfu, et al. Study on the mechanism of a low temperature thermo-chemical conversion process for sewage sludge[J]. China Environmental Science, 1998, 18(1): 39-42(in Chinese).
- [32] 肖健立, 康华, 王振阳. 燃煤催化剂催化机理的探讨[J]. 煤炭技术, 2002, 21(11): 73-75.
Xiao Jianli, Kang Hua, Wang Zhenyang. Approach on the catalysis mechanism of fuel coal catalyst[J]. Coal Technology, 2002, 21(11): 73-75(in Chinese).
- [33] Mckee D W. Mechanisms of the alkali metal catalysed gasification of carbon[J]. Fuel, 1983, 62(2): 170-175.
- [34] 马振兴, 郭兴修, 李京, 等. 燃煤催化剂的研究与应用[J]. 热能动力工程, 2001, 16(6): 579-581.
Ma Zhenxing, GuoXingxiu, Li Jing, et al. Coal research and application of catalysts[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2001, 16(6): 579-581(in Chinese).
- [35] 傅维标, 张恩仲. 煤焦非均相着火温度与煤种的通用关系及判别指标[J]. 动力工程, 1993, 13(3): 34-43.
Fu Weibiao, Zhang Enzhong. The general relations and identify indicators of char coal and ignition heterogeneous temperature[J]. Power Engineering, 1993, 13(3): 34-43(in Chinese).
- [36] 李梅, 焦向炜. 几种金属化合物对劣质无烟煤燃烧特性的影响[J]. 煤炭转化, 2008, 31(4): 94-97.
Li Mei, Jiao Xiangwei. Effects of metallic compounds on inferior anthracite combustion characteristics[J]. Coal Conversion, 2008, 31(4): 94-97(in Chinese).
- [37] 马永明, 韩玉, 席玉英, 等. 以稀盐酸和氟化物两步处理脱除石墨中矿物质[J]. 燃料化学学报, 1996, 24(5): 464-469.
Ma Yongming, Hun Yu, Xi Yuying, et al. Study on graphite demineralization by dilute acid/fluoride treatment[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1996, 24(5): 464-469(in Chinese).

- [38] 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 Xiumin, Yang Haiping, Liu Hui, et al. Analysis of the effect of coal powder granularity on combustion characteristics by thermogravimetry[J]. Proceedings of the CSEE, 2002, 22(12): 142-146(in Chinese).



刘敬勇

收稿日期: 2009-03-18.

作者简介:

刘敬勇(1979—), 男, 河南南阳人, 硕士毕业于中国科学院广州地球化学研究所。现为广东工业大学在读博士研究生, 讲师, 应用化学专业, 主要研究方向为污泥焚烧处理处置及污泥资源化利用。
www053991@126.com;



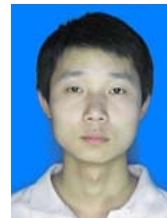
孙水裕

孙水裕(1965—), 男, 浙江绍兴人, 教授, 博士生导师, 从事矿产资源清洁利用与环境污染净化治理的科研与教学工作。主持过国家自然科学基金、国家“九五”重点科技攻关专题、广东省自然科学基金等 40 项纵向科研; 在国内外刊物上发表论文 100 余篇, 出版专著一部;



龙来寿

龙来寿(1975—), 男, 江西万载人, 硕士毕业于广东工业大学。现为广东工业大学在读博士研究生, 应用化学专业, 讲师, 主要研究方向为固体废物资源化利用;



陈涛

陈涛(1985—), 男, 湖北荆州人, 现在为广东工业大学在读硕士研究生, 环境工程专业, 主要研究方向为污泥焚烧过程中典型污染物控制;



陈敏婷

陈敏婷(1985—), 女, 广东茂名, 现为广东工业大学硕士研究生, 环境工程专业, 主要研究方向为污泥焚烧渣的处理处置及综合利用。

(责任编辑 王庆霞)