

天津市政污泥热解及燃烧动力学特性的分析

吴 龙, 吴中华, 李占勇, 张 晶
(天津科技大学机械工程学院, 天津 300222)

摘 要: 利用热重分析仪, 在氮气和空气气氛下分别对天津市政污泥进行热分析实验, 并采用热重、微分热重、差示扫描量热等方法分析了市政污泥的热解特性及燃烧特性. 实验结果表明城市污泥燃烧热反应可分为 4 个阶段: 水分蒸发析出、污泥有机挥发成分析出燃烧、污泥有机质及固定碳燃烧、燃烧残余物及难分解物的分解. 在实验条件下, 污泥样品着火温度为 277.5 °C, 燃尽温度为 540 °C. 建立了天津市政污泥燃烧动力学模型, 采用连续两方程拟合的方式, 得到了上述主要阶段的表观活化能 E_a 和指前因子 A .

关键词: 燃烧动力学; 热解; 市政污泥; 热分析

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2012)01-0044-04

Analysis of Pyrolysis and Combustion Kinetics Characteristics of Tianjin Municipal Sewage Sludge

WU Long, WU Zhonghua, LI Zhanyong, ZHANG Jin

(College of Mechanical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: In order to study the pyrolysis and combustion kinetics of Tianjin sewage sludge, thermal analysis of Thermogravimetry (TG), Differential Thermogravimetric (DTG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) were conducted with a thermal gravimetric analyzer in both nitrogen and air atmosphere. Experimental results show that the whole combustion process of sewage sludge could be divided into four stages: water evaporation, evaporation and sequential combustion of sludge volatiles, combustion of organic matter and fixed carbon, and the thermal decomposition of residues. Ignition temperature of the sludge samples was observed to be 277.5 °C and the temperature for complete burning was 540 °C. In this research, the mathematical model was established for the pyrolysis and combustion process of Tianjin sewage sludge and the apparent activation energy E_a and pre-exponential factor A were determined in the above main stages and by using the continuity equation fitting method.

Key words: combustion kinetics; pyrolysis; municipal sewage sludge; thermal analysis

随着天津社会经济的不断发展和城市化进程的不断推进, 市政污泥的产生数量随着城市污水处理业的快速增长而飞速增加. 目前, 天津市中心城区现有纪庄子、东郊、咸阳路、北仓四座污水处理厂, 分别位于东、西、南、北四个方向, 总产泥量约 860 吨/天, 即年产污泥总量约为 31.4 万吨. 四座污水处理厂所处理的污水多为生活污水和工业废水的混合物, 经过处理后, 大部分有害物质(如重金属、“三致”有机物、致病微生物)转移到污泥中, 需进行安全、规范化处理处置.

四座污水处理厂对污泥均采用中温厌氧消化技

术使污泥基本稳定, 然后将消化污泥离心脱水, 含水率降低至 70%~80%之间. 但是, 对含水量 80%的脱水污泥, 由于后续处理处置所需空间与能耗较高, 目前四座污水处理厂没有合适的最终处置方式. 大量没有经过最终处置的污泥在其堆放地能造成对空气、水源、土壤的多重污染, 已成为天津市环境保护工作中面临的难题之一.

污泥热干化焚烧处理工艺可最大限度实现污泥减量化、无害化, 同时具有占地面积小、设备集中、自动化程度较高、对环境影响小等优点, 尤其适合如天

津等城市中心区人口密集、土地资源紧张、经济相对发达的城市。传统的污泥焚烧方式其设备投资和运行成本高,天津科技大学干燥与脱水技术研究所拟发展一种基于脉动燃烧技术^[1-2]的污泥干化焚烧新工艺,以降低污泥设备投资和运行费用。针对污泥焚烧处理,国内外学者多采用热重法对污泥热解、燃烧过程及动力学特性进行研究,以期获得其燃烧机理和特性^[3-8]。由于经济发展程度和居民饮食结构的不同,各地污泥成分各异,燃烧动力学特性也不同。本文主要在氮气和空气气氛下,对天津市政污泥进行热分析实验,研究其热反应过程和特性,为污泥脉动燃烧干化和焚烧设备及工艺的设计提供数据参考和指导。

1 实 验

1.1 实验材料

实验所用的污泥来自天津市纪庄子污水处理厂经消化脱水处理后的新鲜污泥。按照 CJ/T 221—2005《城市污水处理厂污泥检验方法》对污泥进行检测,污泥主要成分见表 1。污泥中有机质含量达到 52%,氮、磷、钾含量均大于一般农家肥^[9]。新鲜污泥含水量采用标准烘干法测量,即在 DL-101-3B 型电热恒温干燥箱(天津市中环实验电炉有限公司生产)于 105℃ 下干燥若干组污泥样品至绝干污泥,测得污泥平均含水率为 80%。热重实验前,对污泥进行预处理:将污泥试样放入恒温烘箱以 105℃ 干燥 10 h,然后将其碾磨至粉末状,并且过 40 目筛网。

表 1 污泥试样的主要成分

Tab.1 Main components of the sludge sample

有机质/%	总氮/%	总磷/%	总钾/%
52	2.84	2.71	1.17

1.2 实验装置及方法

热分析实验采用美国 TA 公司的 TGA/SDTQ600 热重分析仪。实验过程中,污泥样品的质量为 (10 ± 0.2) mg,热解实验所用载气为 99.999% 高纯度氮气,燃烧实验采用空气为载气。热重实验条件设定为载气流量 100 mL/min,升温速率 20℃/min,温度范围 20~800℃。

2 结果与讨论

2.1 污泥热解及燃烧热反应特性分析

图 1 为污泥样品在氮气气氛下热解和空气气氛

下燃烧的 TG、DTG 和 DSC 曲线。

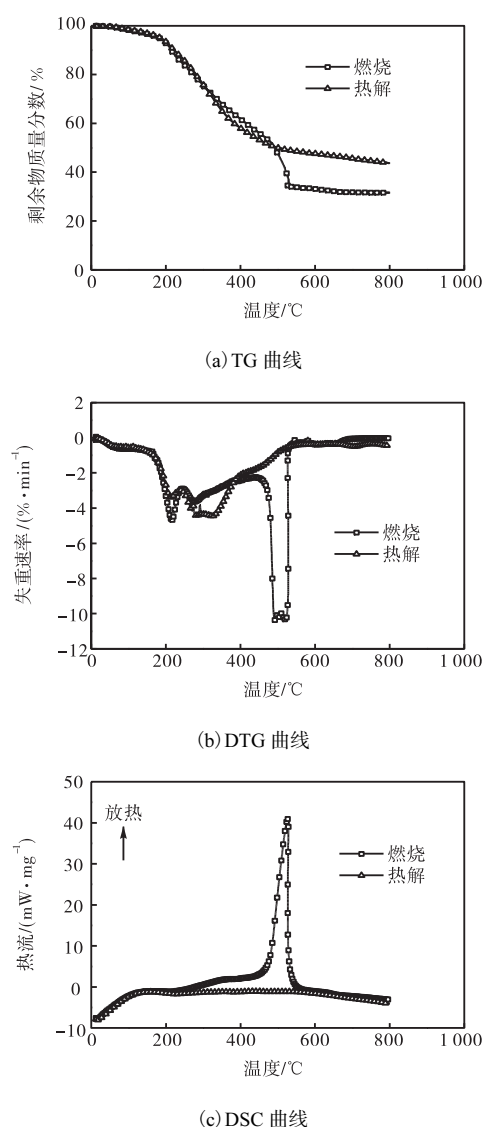


图 1 污泥热解和燃烧的 TG、DTG 和 DSC 曲线

Fig.1 TG, DTG and DSC curves of sewage sludge pyrolysis and combustion

从图 1(b) 可以看到, 市政污泥的热解过程大致可以分为三个阶段: 第一阶段为初始温度(20℃)升温至 180℃, 是污泥中自由水和化合结合水析出过程。由于污泥经过充分干燥, 其所含自由水分较少, 导致该阶段失重较少, TG 曲线下降缓慢。图 1(c) 中 DSC 曲线显示由于物料温度升高, 单位水分蒸发吸热量从 8 mW/mg 逐渐减少至 1 mW/mg。第二阶段在 180~550℃, 为有机物的分解和挥发分析出阶段。在这一阶段, 污泥中绝大部分有机物发生分解, TG 曲线显示污泥样品剩余物质量分数从 95% 降至 50% 左右, 为热解过程主失重区间。DTG 曲线显示污泥样品在 295℃ 出现最大挥发析出速率, 并维持至 330℃ 左

右. 何必繁等^[6]在进行重庆市政污泥热解实验时也发现上述类似结果. 一般认为, 300 °C以下主要是污泥中脂肪族化合物转化, 该类化合物沸点较低, 其主要转化为水、不凝性气体和部分焦油; 300 °C以上则为蛋白质的热解转化, 通过肽键的断裂分解成小分子化合物^[8]. DTG 曲线表明在 300 ~ 330 °C第二类有机物热解速率达到最大. 第三阶段为 550 ~ 800 °C, 是残留有机物的继续分解和碳化阶段, 最后残留不分解灰分和固定碳. 在该阶段, TG 和 DTG 曲线变化较平缓.

从图 1 中的污泥样品在空气气氛下的燃烧特性曲线中可以看出, 污泥燃烧过程可分为四个阶段: 第一阶段与热解相同, 即室温 20 ~ 164 °C时为污泥内部结合水的析出. 第二阶段为 164 ~ 420 °C, 是有机挥发分的析出和燃烧过程. 从图 1(b)中 DTG 曲线可以看出, 在 210 °C污泥热解和燃烧曲线都出现了峰值, 但燃烧曲线更大, 推断为第一类有机物挥发分发生气相燃烧所致. 第三阶段为 420 ~ 540 °C, 为有机质和固定碳的燃烧过程, 并在 500 °C左右达到燃烧放热最大峰值. 对比热解和燃烧的 DTG、DSC 曲线, 分析 500 °C时为污泥中固定碳的燃烧, 从而释放大热量, DTG 曲线和 DSC 曲线均达到峰值, TG 曲线大幅度下降. 第四阶段为 540 ~ 800 °C, 燃烧残余物和难分解物的热解. 550 °C之后, 热解和燃烧的 DTG 和 DSC 曲线均趋于一致、重合, DSC 曲线显示为吸热, 此时为污泥中燃烧残余物和难分解物的热解, 宋薇等^[8]在研究时认为此时主要为方解石的热解.

综合以上分析可知, 根据污泥燃烧 TG-DTG 曲线确定污泥样品的着火点^[10]为 277.5 °C, 燃尽温度(燃烧失重从开始到燃烧 98%可燃质对应温度^[7])为 540 °C.

2.2 污泥燃烧动力学模型及分析计算

根据上面分析, 污泥燃烧主要在第一、二、三阶段失重, 第四阶段失重很少, 前三阶段对应温度范围为 20 ~ 164 °C、164 ~ 420 °C和 420 ~ 540 °C. 定义转化率为 a 为

$$a = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (1)$$

式中: m 为污泥实验中的实时质量; m_0 为实验初始时质量; m_∞ 为实验结束时质量.

根据 Arrhenius 反应动力学方程可得

$$\frac{da}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(a) \quad (2)$$

式中: $f(a)$ 为反应物质和反应速率的相关函数, 取决于相关的反应机理; A 为指反应前因子; E_a 为物质表

观活化能; R 为普适气体常量; T 为热力学温度.

通过对式(2)进行 Coats-Redfern 积分方法可以得到

$$\ln\left[\frac{g(a)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\varepsilon E_a}\left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right)\right] - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

$g(a)$ 为 $f(a)$ 的积分函数, 实验反应温度 T 取决于实验升温速率 ε . Coats-Redfern 积分方法常常用在污泥燃烧反应动力学上求解表观活化能 E_a 和指前因子 A ^[3,6-7], 然而采用 Coats-Redfern 积分方法通常利用前提条件 $2RT/E_a \ll 1$ 作假设, 然后进行拟合求解 E_a 和 A . 本文在研究过程中也曾通过 Coats-Redfern 积分方法计算得到 E_a 和 A , 但是将拟合计算得到的 E_a 反代回 $2RT/E_a$ 计算后, 发现 $2RT/E_a$ 的值在 0.1 ~ 0.3 的范围内, 不能满足 $2RT/E_a \ll 1$ 的前提要求, 并且这一问题也在其他一些文献^[6-7]中出现, 因此 Coats-Redfern 积分方法对求解燃烧动力学有待研究. 本文借鉴连续全过程模型的建立方法^[4], 采用连续两方程拟合的方式对污泥燃烧动力学特性进行研究, 从而式(2)中反应机制函数表示为

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

式中 n 为反应级数.

式(2)、(4)合并可得到

$$\frac{da}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1-a)^n \quad (5)$$

两边取对数, 整理可得

$$\ln\left[\frac{da/dt}{(1-a)^n}\right] = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

令 $y = \ln\left[\frac{da/dt}{(1-a)^n}\right]$, $x = \frac{1}{T}$, 则 y 与 x 的关系是一次函数, 式(6)可以简化为

$$y = \ln A - \frac{E_a}{R} x \quad (7)$$

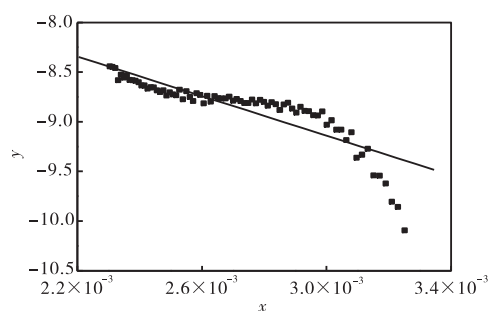
可以通过式(7)斜率和截距计算出活化能 E_a 和指前因子 A .

本文主要针对燃烧第一、二、三阶段进行动力学分析. 三个阶段的活化能 E_a , 指前因子 A , 拟合相关系数 R 见表 2. 从表 2 可以看出, 天津市政污泥燃烧反应的不同反应阶段具有不同的燃烧动力学参数, 通过不同反应级数 n 进行拟合后发现, 在反应级数 $n = 2.0$ 时的相关性最高, 因此本文选取 $n = 2.0$ 时的动力学参数, 此时反应机理函数为 $f(a) = (1-a)^2$. 进行数据拟合后所得拟合曲线见图 2, 表观活化能 E_a 在 8 ~ 180 kJ/mol 范围内, 拟合相关系数 R 在 0.873 ~ 0.952 范围内.

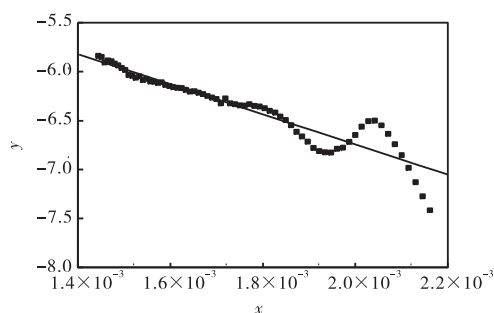
表 2 不同反应级数下的动力学参数

Tab.2 Kinetic Parameters under different reaction orders

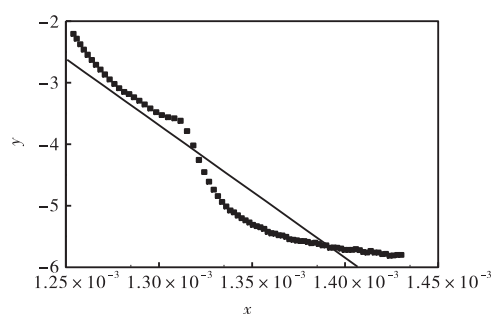
n	第一阶段			第二阶段			第三阶段		
	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	A/s^{-1}	R	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	A/s^{-1}	R	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	A/s^{-1}	R
1.0	13.380	0.010	0.806	9.790	0.008	0.722	132.50	6.41×10^6	0.921
1.5	13.600	0.011	0.812	7.273	0.007	0.886	155.10	4.42×10^8	0.933
2.0	8.274	0.002	0.873	12.790	0.026	0.945	179.50	3.88×10^{10}	0.952
2.5	14.040	0.013	0.8232	22.050	0.021	0.942	191.40	5.05×10^{11}	0.922
3.0	14.270	0.014	0.809	26.140	0.635	0.916	213.54	3.32×10^{13}	0.899



(a) 第一阶段



(b) 第二阶段



(c) 第三阶段

图 2 污泥燃烧动力学拟合曲线($n = 2.0$)Fig.2 Combustion kinetics of sewage sludge fitting results ($n = 2.0$)

3 结 论

(1) 天津市政污泥热解过程分为干燥失水、有机物分解和挥发、残留有机物继续分解与碳化三个阶段, 热解反应主要在 $180 \sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时基本完成。

(2) 污泥燃烧过程分为干燥失水、有机物挥发和燃烧、有机质和固定碳燃烧、燃烧残余物和难分解物的热解四个阶段。实验条件下, 污泥样品着火点为 $277.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 燃尽温度为 $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 对污泥燃烧过程建立动力学模型, 拟合曲线与实验数据吻合较好。计算得到污泥燃烧动力学参数: 表观活化能 E_a 在 $8 \sim 180\text{ kJ/mol}$ 范围内, 拟合相关系数 R 在 $0.873 \sim 0.952$ 范围内。

参考文献:

- [1] Wu Z H, Mujumdar A S. Pulse combustion dryers[J]. Chemical Industry Digest, 2006, 18(5): 58-65.
- [2] Kudra T, Mujumdar A S. 先进干燥技术[M]. 李占勇, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [3] 胡荣祖. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [4] 万嘉瑜, 金余其, 池涌. 不同氧浓度下城市污泥燃烧特性及动力学分析[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(5): 35-40.
- [5] Sanchez M E, Otero M, Gómez X, et al. Thermogravimetric kinetic analysis of the combustion of biowastes [J]. Renewable Energy, 2009, 34(6): 1622-1627.
- [6] 何必繁, 王里奥, 黄川. 重庆城市污泥燃烧及动力学特性分析[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(35): 32-37.
- [7] 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.
- [8] 宋薇, 刘建国, 聂永丰. 含油污泥热解和燃烧的反应过程[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2008, 48(9): 1453-1457.
- [9] 李玉庆, 张建, 彭金利. 天津市中心城区污水处理厂污泥最终处置方式的选择与研究[C]//中国城镇污水处理处置技术与应用高级研讨会论文集. 青岛: 《中国给水排水》杂志社, 2011: 53-57.
- [10] 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.

责任编辑: 周建军