

# 氮气气氛下城市污水厂污泥热解特性

翟云波 魏先勋 曾光明 张德见 楚凯锋

(湖南大学环境科学与工程系, 湖南长沙 410082)

**摘要:** 为了解城市污水厂污泥在氮气气氛下进行热解的特性, 利用热重分析结合傅立叶红外光谱等方法对长沙某污水厂干燥污泥进行了研究。实验结果表明, 在 15℃/min 和 30℃/min 的升温速率下, 干燥污泥存在 3 个阶段的失重过程, 结合 FTIR 谱线可知, 每一阶段的失重都有 CO<sub>2</sub> 和水析出。同时对实验数据进行了处理, 采用微分法确定了热解反应的机理方程, 并求出反应动力学参数活化能  $E$  和频率因子  $A$ 。

**关键词:** 污水污泥; 热重分析; 热解; 动力学参数

**中图分类号:** X703.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2004)02-0036-03

## Pyrolysis properties of municipal sewage sludge under N<sub>2</sub> atmosphere

ZHAI Yun-bo, WEI Xian-xun, ZENG Guang-ming, ZHANG De-jian, CHU Kai-feng

(Department of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

**Abstract:** In order to obtain the pyrolysis properties of sewage sludge with the presence of nitrogen, the thermogravimetric analysis and FTIR methods were used to study the properties of dried sewage sludge from a wastewater treatment plant in Changsha, Hunan province. The experimental results show that there are 3 stages of lost weight under the rising temperature rates of 15℃/min and 30℃/min to be observed. The FTIR shows CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O appeared in every stage. After dealing with experimental data, and using differential coefficient methods, the mechanical equation of pyrolysis reaction and the kinetics parameter  $E$  and  $A$  were obtained.

**Key words:** sewage sludge; thermal analysis; pyrolysis; kinetics parameters

近年来,随着城市污水处理工业的发展,尤其是生物处理技术的广泛采用,污水污泥的产量大幅度增加,同时随着环境标准的更加严格化及能源紧缺状况的加剧,传统的污泥处置方法受到挑战<sup>[1]</sup>。热解和燃烧是近年来发展起来的能有效使污泥资源化、减量化、无害化的两种方法<sup>[2]</sup>,其中热解法不但可以得到宝贵的气体、液体燃料,同时可以得到性能很好的吸附材料<sup>[3-5]</sup>,因此研究污泥在氮气气氛下的热解特性对其技术进一步发展具有重要意义。

## 1 污泥热解特性实验研究

### 1.1 实验样品、设备及数据分析

实验所用的样品取自长沙市污水处理厂脱水污泥,该厂主要处理城市生活污水。污泥样品的工业分析为(质量分数):挥发分 42.35%,灰分 47.23%,固定碳 6.80%,水分 4.40%;元素分析结果为:C 35.66%,H 3.80%,N 3.22%,S 1.80%;热值为 11.61 kJ/kg。由于水分含量高,并且干基挥发分较

高而固定碳含量较低,因而污泥的热解动力学特性与煤等燃料有很大的不同。污泥样品提前在恒温烘箱内于 105℃烘干 24 h,然后在球磨机上磨碎,经过筛分,粒径为 1~3 mm。称取样品 2 份,质量分别为 (10±0.002) mg。热解气氛为高纯氮气(99.99%),流量为 100 mL/min,升温速率分别为 15、30℃/min,程序终止温度为 850℃。

实验采用的仪器是由 STA409 热重分析仪(德国 Netsch 公司),同时结合 EUINOX55 傅立叶红外光谱仪(德国 Bruke 公司)连用技术分析热解过程中产生的气体。

### 1.2 氮气气氛下污泥热分析

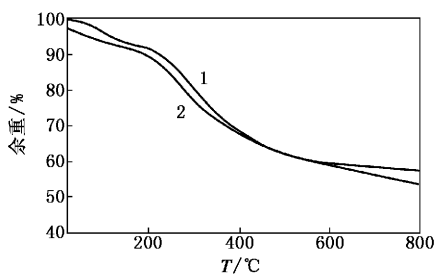
采用差热分析(DTA)和微商热重法(DTG)研究污泥在氮气气氛下的热解特性。图 1、图 2 和图 3 分别是干污泥升温速率为 15℃/min 和 30℃/min 的 TG、DTG、DTA 曲线(TG 表示为样品质量的变化;DTA 表示为测试过程中污泥样品失重 1 mg 差热放大器补偿电压的变化;DTG 表示为测量时每秒钟样

收稿日期:2003-10-28;修回日期:2003-12-11

基金项目:国家“863”高技术资助项目(No. 2001AA6440-20)、国家杰出青年科学基金项目(50225926)、高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20020532017)

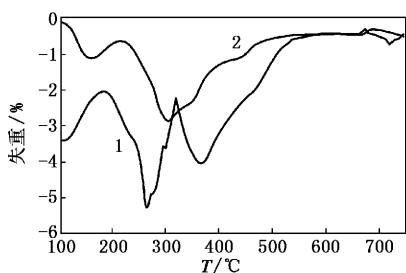
作者简介:翟云波(1975-),男,博士生;魏先勋(1946-),男,本科,教授,博士生导师,主要从事固体废物处理大气污染控制的研究,通讯联系人,0731-8821003。

品的失重百分比)。



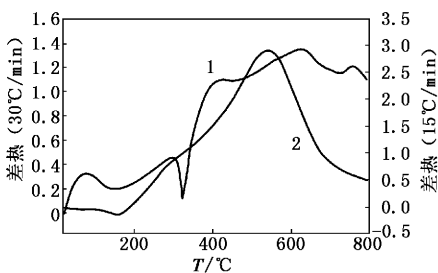
1—30°C/min; 2—15°C/min

图1 污泥的TG曲线



1—30°C/min; 2—15°C/min

图2 污泥的DTG曲线



1—30°C/min; 2—15°C/min

图3 污泥的DTA图

从污泥TG、DTG曲线可发现,由于采用干污泥样品,所以图中已看不出明显的水分析出峰,但污泥热解过程中都有3个阶段失重出现,剩余样品大约只有原始样品的50%。其中2个阶段的反应非常明显:①从100°C到120°C(目前7 min),仅有污泥质量的5%~6%左右损失,结合FITR分析,主要是由于污泥中的自由水和化学结合水的损失引起的;②从120°C到320°C(7 min到17 min),质量损失达到原样品的15%,由FITR谱线知该段CO<sub>2</sub>的产生量增加,水蒸气的量降低,并有少量CO气体产生。这种现象的出现表明该阶段主要是由于污泥中的含碳化合物的C—C键断裂,导致CO<sub>2</sub>、CO产生;③从320°C到550°C(17 min到38 min),质量损失约为总重的30%,是3个阶段中失重最大的阶段,在该阶段气体的产生量最大。因此可以推断出该阶段应该是降解反应发生的最主要阶段,对FITR谱线进行分析,该

阶段中CO<sub>2</sub>仍然是最主要的产物,CO的产量相对前一阶段明显减少,但仍然可以看到水蒸气出现,此结果与文献报道<sup>[6-8]</sup>的现象有类似之处,可以认为是化学反应产生的水分。

根据DTG图,30°C/min升温速率下的污泥第一阶段反应比15°C/min升温速率下的失重明显,前者失重速率约为后者的2倍。这种现象在TG曲线上不明显,但在DTG曲线上反映很明显,这主要由于升温速率较低时,保护气体(N<sub>2</sub>)扩散到污泥的外表面和内部空隙中的停留时间较长,使N<sub>2</sub>分子有足够的时间覆盖污泥的内外表面,此时的样品以吸附作用为主;而升温速率较高时,挥发作用发生速率明显加快,相对于吸附作用来说便起主导作用,使N<sub>2</sub>与样品的接触时间变短,所以出现了第一阶段反应的显著性差异。

从图3中的DTA曲线可见,30°C/min和15°C/min的升温速率对应于主要的失重区均有明显的吸热峰,但升温速率30°C/min峰值更加明显。而对应于第一阶段的DTA曲线没有明显的吸热峰值出现,主要是由于开始阶段N<sub>2</sub>的影响。同时,这2个吸热峰出现在低温区,说明这2个阶段是挥发分的析出区,并且挥发分中存在两类化学键能相接近的成分。同时图中DTG曲线上和升温速率为30°C/min的DTA曲线上,温度在720°C左右,还有一个小的失重和吸热峰,是由于污泥中碳酸盐类物质发生分解引起的。

## 2 氮气气氛下污泥热解反应动力学参数求解

### 2.1 热解反应动力学参数的求解原理<sup>[9-10]</sup>

根据差热曲线,利用微分方法可以求解污泥的反应动力学参数。气体和固体之间的反应速率可以表示为:

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

式中: $\alpha$ 为污泥热解过程中消耗的量, $A$ 为频率因子, $E$ 为活化能, $R$ 为气体常数, $T$ 为反应温度; $f(\alpha)$ 为与热解机理相关的函数,它的大小取决于反应机理函数:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (2)$$

其中 $n$ 为反应级数。求解这个反应的动力学参数的方法很多,一般有微分法和积分法。微分法通常是利用DTG曲线进行计算,笔者即采用该方法求解动力学参数。由差热分析的TG曲线可以求得:

$$\alpha = (G_T - G_{T_0})/G_{T,\max} \quad (3)$$

式中: $G_{T_0}$ ,某物质未反应时失重率(%); $G_T$ ,某物质 $T$

温度时的失重率(%)； $G_{T,max}$ ，某物质反应结束时的失重率(%)。结合公式(1)和 DTG(表示为  $G_{DT}$ )的定义，在恒定的升温速率下得：

$$da/dt = G_{DT}/G_{T,max} \cdot \phi \quad (4)$$

联立(1)、(2)、(4)得：

$$G_{DT}/[G_{T,max}(1-\alpha)^n] = A/\phi e^{-E/RT} \quad (5)$$

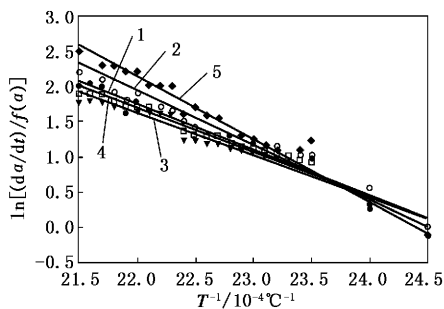
两边取对数变形得：

$$\ln[(da/dt)/f(\alpha)] = -E/RT + \ln(A) \quad (6)$$

由式(6)在左端对  $1/T$  作图，以不同的反应机理方程  $f(\alpha)$  代入试探求解，使其成为线性关系，进行线性数据的拟合，相关性越好，则反应机理函数的选取越适宜。由此直线的斜率可求出反应的活化能  $E$ ，由截距可求出频率因子  $A$ 。

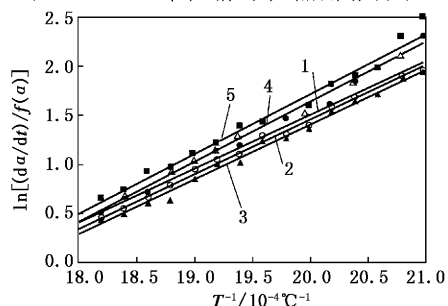
### 2.2 热解反应动力学参数的求解

根据文献[2,11]，污泥的热解不能用单一的机理函数  $f(\alpha)$  来描述。因此在描述污泥的热解机理时，将 DTG 曲线分为两部分，在 DTG 曲线峰值前后分别采用不同的热解机理模型来描述。本文也采用该方法来描述污泥在氮气中的热解，在热解初始阶段，由于热分解的速率很小，这里不做考虑，只对中温阶段进行求解。在 DTG 峰值前后，分别以不同反应机理函数代入实验数据，按(6)式作图， $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ ，在升温速率为  $30^\circ\text{C}/\text{min}$  时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 0.20, 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0，如图 4、图 5 所示。



1— $n = 0.5$ ; 2— $n = 0.25$ ; 3— $n = 0.2$ ; 4— $n = 1.0$ ; 5— $n = 2.0$

图 4 DTG 峰值前污泥热解微分图



1— $n = 0.5$ ; 2— $n = 0.25$ ; 3— $n = 0.2$ ; 4— $n = 1.0$ ; 5— $n = 2.0$

图 5 DTG 峰值后污泥热解微分图

根据图 2，以升温速率  $30^\circ\text{C}/\text{min}$  的第二个 DTG 峰值为参照进行计算。在 DTG 峰值前，线性拟合方程分别为： $n = 2, \gamma = -0.8119x + 17.1350$ ，标准差 = 0.134,  $R^2 = 0.906$ ； $n = 1, \gamma = -0.6219x + 13.2581$ ，标准差 = 0.189,  $R^2 = 0.899$ ； $n = 0.50, \gamma = -0.6299x + 13.3954$ ，标准差 = 0.133,  $R^2 = 0.903$ ； $n = 0.25, \gamma = -0.6042x + 12.8847$ ，标准差 = 0.113,  $R^2 = 0.946$ ； $n = 0.20, \gamma = -0.5811x + 12.3809$ ，标准差 = 0.109,  $R^2 = 0.976$ 。根据上述的计算结果，当  $n$  在 0.2~2 之间取值时，方程的线性拟合的线性度在  $n = 0.2$  时最好，故：

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^{1/5} \quad (7)$$

这是最适宜用来描述该阶段的反应机理的方程，由该方程的截距和斜率可以求出反应的活化能  $E$  为  $48.3 \text{ kJ/mol}$ ，频率因子  $A$  为  $2.3 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$ 。反应的 DTG 峰值后的线性拟合与前面的方法一致。经过拟合计算结果为  $n = 0.5$  时反应机理函数最适宜：

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^{1/2} \quad (8)$$

线性拟合方程为  $\gamma = 0.5405x - 7.7129$ ，标准差 = 0.05,  $R^2 = 0.990$ ；计算活化能  $E = 44.9 \text{ kJ/mol}$ ， $A = 3.8 \times 10^{-4}/\text{min}$ 。同理在第一个 DTG 峰值前后的动力学参数也可以求出。DTG 峰值前，机理函数可用(7)式来描述， $E = 52.3 \text{ kJ/mol}$ ， $A = 2315 \text{ min}^{-1}$ ，DTG 峰值后，机理函数可以用(8)式描述， $E = 50.3 \text{ kJ/mol}$ ， $A = 4.4 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ 。

### 3 结论

污泥作为一种可以重新利用的资源，在氮气的气氛下进行热解，存在 3 个失重速率明显的阶段，第一阶段为化学水与结合水的析出阶段，后 2 个阶段是挥发分析出阶段，不存在明显的固定碳燃烧段，与燃烧过程明显不同；结合 FITR 谱线分析结果，每一阶段的挥发气体成分均明显不同；但二氧化碳和水在各阶段均有产生。升温速率不同，氮气条件下的污泥热解 DTG 及 DTA 曲线有所不同，升温速率低时保护气体的流量将对热解曲线有明显的影

响。利用微分法可以准确地求解污泥氮气气氛下的热解动力学参数，针对不同的反应机理函数，进行线性拟合，求得了污泥热解动力学参数即在 DTG 曲线的峰值前后活化能  $E$  及频率因子  $A$ 。

### 参考文献

[1] Chu C P, Lee D J, Chang C Y. [J]. Journal of Environmental Engineering, 2000, 126(12): 1082 - 1087.  
[2] 王红, 周浩生, 孙学信, 等. [J]. 华中理工大学学报, 1999, 27(9):

测的 ORP 值作为控制参数的研究。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验装置

试验所用反应器材料为聚氯乙烯塑料,装置如图 1 所示,反应器分为 6 个格室,其中前 2 个格室缺氧运行,后 4 个格室好氧运行,反应器体积为 48 L,二沉池采用竖流式,体积为 20 L。试验的进水、回流

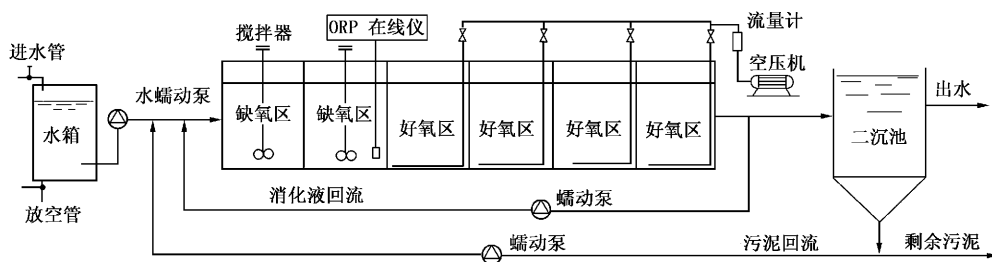


图 1 A/O 工艺试验模型图

### 1.2 试验用水与测试方法

试验采用模拟生活污水为考察对象,通过控制不同的淀粉投量达到不同的 COD 值,投加  $\text{NaHCO}_3$  控制进水 pH 值为 7~8。人工合成废水配方为 (g/L): 淀粉 0.2~0.6, 氯化铵 0.1~0.30,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.02~0.033,  $\text{NaHCO}_3$  0.05~0.15,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.09,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.03,  $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.003。

试验中测定 COD、 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、 $\text{NO}_3^--\text{N}$ 、 $\text{NO}_2^--\text{N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 、pH 值、总碱度、溶解氧、ORP 值、活性污泥等采用国家规定的标准方法,水样值经过滤后测定。溶解氧测定采用 WTW-300i 溶解氧在线仪,pH 值和 ORP 值均采用 Hanna 在线测定仪。

## 2 结果与分析讨论

### 2.1 ORP 值与缺氧区末端硝酸氮浓度的关系

#### 2.1.1 ORP 值和缺氧区硝酸氮浓度的相关性

为了验证 ORP 值作为 A/O 工艺反硝化反应模

污泥和硝化液回流流量采用蠕动泵控制,进水流量为 144 L/d,温度由自动控温仪控制在  $(21 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,试验过程中污水在缺氧池和好氧池的水力停留时间 ( $t_{\text{hr}}$ ) 分别为 2.6 h 和 5.5 h,污泥停留时间 ( $t_{\text{sr}}$ ) 为 12~15 d,活性污泥质量浓度为  $(2.5 \pm 0.1)\text{g/L}$ ,进水碱度为 360 mg/L,好氧区溶解氧 (DO) 质量浓度为 2 mg/L,污泥回流比为 0.8(质量比,下同),内循环回流比为 2.5(内循环控制时可变化)。

糊控制参数的可行性,必须寻找 ORP 值与缺氧区硝酸氮浓度之间的规律性以及 ORP 值的控制范围,试验以第 2 格室作为研究对象。

图 2 是改变内循环回流量时 ORP 值和硝酸氮浓度之间的关系,试验进水 COD 值为 400 mg/L,进水氨氮为 55 mg/L;图 3 是改变外碳源投量时 ORP 值和硝酸氮浓度之间的关系,试验进水 COD 值为 250 mg/L,进水氨氮为 50 mg/L。从图 2 和图 3 可知,无论改变内循环回流量还是外碳源投加量,第 2 格室的 ORP 值和硝酸氮浓度都具有好的相关性。大量试验表明,ORP 值和硝酸氮浓度之间的相关性具有很强的稳定性,不受外界干扰的影响。如图随着内循环回流量的增加或外碳源投加量的减少,第 2 格室的 ORP 值和硝酸氮浓度都以相关性的关系增加,反之亦然。综上所述,利用 ORP 值作为 A/O 工艺反硝化反应的控制参数具有很好的可靠性和可行性。

(上接第 38 页)

[3] Font R, Fullana A, Conesa J A, et al. [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, (1): 927 - 941.  
 [4] Xiaoge Chen, Jeyaseelan S, Graham N. [J]. Waste Management, 2002, 22(7): 755 - 760.  
 [5] Rozada F, Calvo L F, Garcia A I. [J]. Bioresource Technology, 2003, 87(3): 221 - 230.  
 [6] Xiaoge Chen, Jeyaseelan S. [J]. Journal of Environmental Engineering, 2001, 127(7): 585 - 591.

[7] Conesa J A, Marcilla A, Prats D, et al. [J]. Waste Mgmt And Res, 1997, 15(3): 293 - 305.  
 [8] Duplemann R, Richarz W, Stambach M R. [J]. Can J Chem Engrg, 1991, 69(2): 953 - 963.  
 [9] 刘振海. 化学分析手册—热分析[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2000. 47 - 54.  
 [10] 陈镜泓, 李传儒. 热分析及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1985. 120 - 121.  
 [11] Ahuja P, Singh P C, Upadhyay S N, et al. [J]. Int J Chem Technol, 1996, (3): 306 - 312. ■