

Study on Pyrolytic Kinetics of Municipal Sewage Sludge

Jiancheng JIA¹, Xiaohua WANG², Mei JIA

School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an university of science and technology, Xi'an China,

Email: ¹jjch1127@yahoo.com, ²wxiaohua2005@sina.com

Abstract: In order to obtain the pyrolysis characteristics of sewage sludge, the thermogravimetric analysis was used to study the mechanism of dried sewage sludge from Xi'an Beishiqiao Sewage Treatment Plant. The TG-DTG curves of sludge under different heating rate are obtained. The results showed that there are three periods of losing weight quickly in pyrolysis process of sludge. By Coats-Redfern exponential integration, the pyrolysis kinetic parameters - frequency factor A and the activation energy E which of the second period were obtained, and the pyrolytic dynamics calculation model of the sludge was also given.

Key words: sewage sludge; thermogravimetric; pyrolysis kinetics

城市污水污泥的热解动力学研究

贾建成¹, 王晓华², 贾梅

西安科技大学化学与化工学院, 西安, 中国, 710054

Email: ¹jjch1127@yahoo.com, ²wxiaohua2005@sina.com

摘要: 利用热重分析仪对西安市北石桥污水污泥进行热分析实验, 分别获得了不同加热速率下污泥的 TG-DTG 曲线, 得出了污泥的热解特性。实验结果表明: 污泥的热解过程存在 3 个失重速率较高的阶段, 采用 Coats-Redfern 指数积分法求出了第二阶段的热解反应动力学参数—频率因子 A 和活化能 E, 并得到污泥的热解动力学方程。

关键词: 污水污泥; 热重分析; 热解动力学

1 引言

随着城镇化进程的加快, 以及国家政策大力支持建设城市污水处理设施, 污泥的产生量将会急剧增长。目前, 我国每年排放干污泥约为 $5.50 \times 10^6 \sim 6.00 \times 10^6$ t, 其中城市污水厂每年排放的干污泥约达 3.0×10^5 t, 并以每年大于 10% 的速度增长^[1]。如此大量的污泥如处理不当或不及时, 会带来严重的二次污染, 而且污泥的最终去向问题也日益引起人们的关注: 一方面污泥中含有多种重金属、病原体和难降解有毒有机物, 处理不当会危及人们的身体健康; 另一方面污泥又富含有机物和 N、P、K 等营养元素^[2]。因此, 如何妥善、科学地处理总量如此巨大的污泥已成为一项重要的环保课题。

污泥的传统处理方法有投海、填埋、堆肥、土地利用及焚烧, 但这些方法都无法有效回收利用污泥中的有机质, 而且其弊端随着污泥量的增加明显暴露出来。

污泥热解是近年来发展起来的能量回收型污泥热化学处理技术, 热解法在密闭无氧条件下进行, 很少产生污染问题, 处理能力强, 燃料可以由本身解决, 还可回收油类产品。在一定条件下污泥热解是一个能量净输出过程, 能量回收率高, 经济性优于焚烧, 具有工业化利用前景。因此, 污泥低温热解是一种更为科学、环保的污泥处理方式。但由于污泥是一种非均质的复杂的有机物混合物, 其热解过程非常复杂, 故对其热分解的深入研究有助于污泥热处理转化技术的完善。本实验采用热重分析法对西安市北石桥污水处理厂污泥的热解特性进行了研究。

2 污泥热解实验

2.1 污泥的静态特性

实验所用污泥试样为西安市北石桥污水处理厂的消化后污泥, 自然晒干后粉碎至 60 目, 再在 105℃ 真空条件下干燥 60min, 置于干燥器中待用。

干燥污泥样品的工业分析和元素分析结果见表 1。由表可知该污泥具有挥发分产率高、固定碳含量低、

热值低的特点。

Table 1. Industrial analysis and elemental analysis of sludge

表 1. 污泥样品的工业分析和元素分析

工业分析/%					元素分析/%			
M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}	Q _{net,v,ad} (MJ/kg)	C	H	N	S
6.02	38.58	50.04	5.36	8.12	33.59	5.03	5.65	1.20

2.2 污泥的热重分析

采用美国 TA 公司的 Q600SDTX 热重分析仪对干燥污泥进行热解特性研究，实验在氮气气氛下进行，N₂ 流量为 30 mL/min，从室温开始加热，终温为 800 °C，升温速率分别为 10 °C/min、20 °C/min 和 30 °C/min。图 1、图 2 和图 3 分别为不同升温速率下的 TG-DTG 曲线。

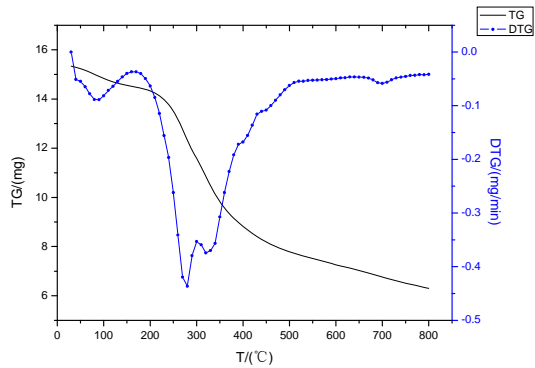


Figure 1. TG-DTG curve of sludge (10 °C/min)

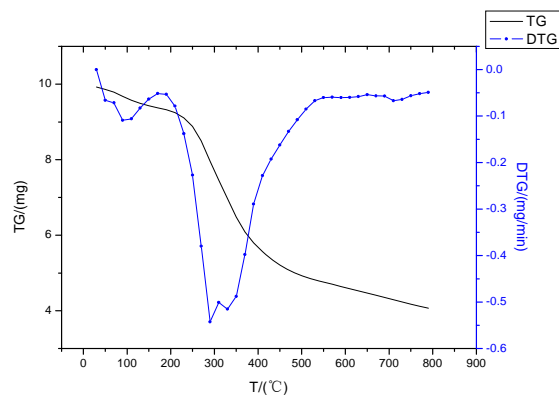


Figure 2. TG-DTG curve of sludge (20 °C/min)

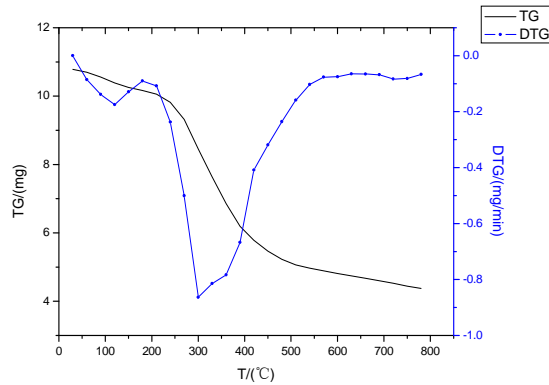


Figure 3. TG-DTG curve of sludge (30 °C/min)

由 TG 和 DTG 曲线可以看出，污泥整个热解过程可分为 3 个阶段，即水分析出阶段、挥发分析出阶段和焦炭燃烬阶段，各阶段的特征值见表 2。水分析出阶段的失重是由污泥中内在水分和少量外在水分蒸发引起的。挥发分析出阶段主要是由于污泥中的含碳化合物的 C-C 键断裂，产生 CO₂、CO 而导致质量损失^[3]，在该阶段主要是有机物分解，大部分挥发分析出，气体的产生量最大，是失重最大的阶段。在焦炭燃烬阶段污泥中存在的高沸点有机物被分解^[4]。由表 2 可知，随着加热速率的增大，同一阶段的初温和终温、最快析出速率时的温度和失重率都增大。

污泥在不同加热速度下的 TG 曲线三者相差很小，水分、挥发分析出规律基本相同，这说明加热速率从 10 °C/min 增加到 30 °C/min，对热重曲线的影响不是很明显。热重实验得出的水分、灰分和挥发分数据与表 1 的数据基本吻合，说明热重分析实验是合理的。

Table 2. The characteristics of TG-DTG curve

表 2. TG 和 DTG 曲线特征值

升温速率	水分析出阶段	挥发分析出阶段	焦炭燃烬阶段	灰分
------	--------	---------	--------	----

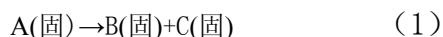
°C/min	温度范围 °C	峰值温度 °C	失重率 %	温度范围 °C	峰值温度 °C	失重率 %	温度范围 °C	峰值温度 °C	失重率 %	%
10	室温~ 159.90	80.77	5.35	159.90~ 513.57	272.18	44.39	659.21~ 733.22	694.33	2.55	39.60
20	室温~ 168.01	87.60	5.47	168.01~ 535.30	285.76	46.11	663.68~ 744.62	706.04	2.50	39.83
30	室温~ 176.41	99.95	5.54	176.41~ 568.16	294.12	48.32	668.87~ 754.560	710.53	2.48	40.55

3 污泥的热解动力学参数的计算

3.1 求解过程

可以用非等温热重法来测定污泥的反应动力学参数：活化能和频率因子。热重法研究反应动力学的方法很多，由于 Coats 和 Redfern^[5]提出的积分法可直接利用 TGA 曲线，计算过程比较简单而且准确性好，故本文采用该方法求解反应动力学参数。

污泥失重过程中的热分解反应可简写为：



$$\text{分解速率为: } \frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (2)$$

式中：k 为反应速率常数(min⁻¹)；t 为时间(min)；α 是 T 温度时的相对失重百分数或转化率 (%)。

$$\text{根据 Arrheneius: } k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (3)$$

式中：A 为试样的频率因子(min⁻¹)；E 为试样的表观活化能 (kJ/mol)；R 为理想气体常数，R=8.314J/(mol*K)；T 为试样的失重温度(K)。

对于简单的反应，式(2)中 f(α)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：

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

式中 n 为反应级数，则动力学方程为：

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E / RT)(1-\alpha)^n \quad (5)$$

本实验中采用固定的升温速率 β = $\frac{dT}{dt}$ ，将此式

代入式(5)式得：

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A \exp(-E / RT)(1-\alpha)^n}{\beta} \quad (6)$$

经过积分和数学变换近似得：

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

$$\ln \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (n \neq 1) \quad (8)$$

令 a = $\ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right]$ ，由于对一般范围的

反应温度区间和大部分的 E 值而言，

$$\frac{RT}{E} \ll 1, \text{ 所以 } a \text{ 的值几乎都是常数。}$$

$$\text{令 } b = -\frac{E}{R}, X = \frac{1}{T}, Y = \ln \left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] \quad (n=1),$$

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

即对正确的值而言，Y 对 X 作图应该是一条直线，由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。

3.2 求解结果

本实验主要研究第二阶段的污泥热解特性，因此对第一、三阶段的动力学参数不做求解。污泥的热解不能用单一的机理函数 f(α)来描述，因此在 DTG 曲线峰值前、后（污泥热解的第二阶段）分别采用不同的热解机理模型来描述。在 DTG 峰值前后，分别以不同反应机理函数代入实验数据，代入由 TG 数据计算出热分析的基础数据。在 DTG 峰值前后 f(α)=(1-α)ⁿ 的反应级数 n 分别选取 1、2、2.5、3，按式(7)或式(8)作图并拟合线性方程，得到的线性拟合方程见表 3。

Table 3. The results of pyrolytic kinetics fitting

表 3. 热解动力学拟合结果

加热速率	反应级数	拟合方程 Y=a+bX	相关系数 r
10°C/min	1	Y = -509.69X - 11.015	0.9804
	2	Y = -626.03X - 10.474	0.9866
	2.5	Y = -687.61X - 10.189	0.9875
	3	Y = -751.45X - 9.894	0.9874
20°C/min	1	Y = -529.47X - 11.062	0.9804
	2	Y = -660.68X - 10.477	0.9862
	2.5	Y = -730.49X - 10.168	0.9864
	3	Y = -803.05X - 9.8471	0.9857
30°C/min	1	Y = -536.90X - 11.086	0.9789
	2	Y = -689.53X - 10.430	0.9909
	2.5	Y = -771.37X - 10.080	0.9926
	3	Y = -856.82X - 9.7163	0.9925

根据上述的计算结果，第 2 阶段在不同加热速率下的方程线性拟合的线性度在反应级数为 2.5 时最好，故： $f(\alpha) = (1 - \alpha)^{2.5}$ 。由 a 和 b 的值计算活化能和频率

因子的值，不同升温速率下的污泥热解动力学参数结果见表 4。

Table 4. The results of kinetic parameters

表 4. 动力学参数求解结果

加热速率	拟合方程 Y=a+bX	相关系数 r	活化能 E/kJ/mol	频率因子 A/min ⁻¹
10°C/min	Y = -687.61X - 10.189	0.9875	5.717	0.258
20°C/min	Y = -730.49X - 10.168	0.9864	6.073	0.561
30°C/min	Y = -771.37X - 10.08	0.9926	6.413	0.970

4 结论

1) 污泥在氮气气氛下的热解存在三个明显的失重阶段：水分析出阶段、挥发分析出阶段和焦炭燃烬阶段。

2) 污泥在不同的加热速率下的 TG-DTG 曲线形状相似，失重规律也基本相同，但随加热速率的增大，各阶段失重峰值所对应的温度及失重率均提高。

3) 利用积分法求得西安北石桥污水处理厂污泥在三种加热速率下热解第二阶段的动力学模型为 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^{2.5}$ ，并由计算得到不同加热速率下的污泥的热解动力学参数。

References (参考文献)

[1] Li Haibo, Liu Qing, Sun Tieheng, et al. Research Progress on Resource Utilization of Municipal Sewage Sludge in China[J],

Environment and Ecology in the Three Gorges, 2008, 1(2), P42-47 (Ch).

李海波, 柳青, 孙铁珩, 等, 中国城市污泥资源化利用研究进展 [J]. 三峡环境与生态, 2008 1(2), P42-47.

[2] Chen Man, Study on the mechanism of thermal pyrolysis properties and conversion process for municipal sewage sludge, *A Dissertation Submitted to Southeast University*. 2006, 4 (Ch).

陈曼, 城市污水污泥热解特性与转化机理的研究[D], 东南大学. 2006, 4.

[3] Rozada F, Otero M, Mor n A, et al. Activated carbons from sewage sludge and discarded tyres: Production and optimization[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, B124, P181-191.

[4] Pollard S J T, Fowler G D, Sollars C J, et al. Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review[J]. *Sci Total Environ*, 1992, 16, P31-52.

[5] Chen Jinghong, Li Chuanru, *Methods and Applications of Thermal Analysis* [M], Beijing: Science Press, 1985(Ch).

陈镜泓, 李传儒, 热分析及其应用[M], 北京:科学出版社, 1985.