

文章编号：1005-006X(2004)05-0005-03

城市污水污泥的燃烧动力学特性研究

浙江大学 温俊明 池 涌 刘渊源 金余其 严建华 岑可法

摘 要：利用热重分析仪研究了污泥在空气气氛下以不同升温速率（20 /min、30 /min、50 /min）从 50 ~ 950 的燃烧特性，并通过最小二乘法计算得出由 3 个独立的、连续的平行反应组成的燃烧动力学模型，模型计算结果与实验结果吻合较好。

关键词：城市污水污泥；热重分析；燃烧；动力学

中图分类号：TK16 **文献标识码：**A

Study on Kinetics of Municipal Sewage Sludge Combustion

WEN Jun-ming, CHI Yong, LIU Yuan-yuan, *et al.*

Abstract: The combustion characteristics of municipal sewage sludge was studied with a thermogravimetry analyzer over the temperature range of 50 to 950 at three heating rates of 20, 30 and 50 /min under air atmosphere. Then the combustion kinetics model was obtained by using least squares algorithms, which consists of three independent consecutive reactions. The model gives good agreement with the experimental results.

Key words: municipal sewage sludge; thermogravimetric analysis; combustion; kinetics

城市污水污泥是指城市污水处理厂在处理污水后残留下的污泥，包括直接从污水中分离出来的和在处理过程中产生的污泥。我国每年产生的污泥量约 420 万 t，折合含水 80% 的脱水污泥为 2100 万 t^[1]。这些污泥如不经过处理，任意堆放或排除，就将污染水体、土壤或空气，危害环境卫生。如果妥善处理，综合利用，就能减小污染，回收能源。

污泥最终处理措施一般有用作农肥和进行填埋、焚烧、热解等。相比之下焚烧法处理污泥具有减容化、无害化、快速化、便利化、能源化、多用性等优点。到 2005 年，欧洲污泥焚烧比率将增加到 38%^[2]。因此，就我国目前污泥处理的状况而言，我们应当大力加强污泥焚烧处理的理论和试验研究，争取尽快地推广污泥的焚烧处理方法。近年来，国内一些学者对污泥的热解和燃烧动力学进行了研究^[3~5]，但是都采用分段拟合的方法求解动力学参数，这样所得到的动力学模型就不可避免地出现断点。所以，对污泥的热解和燃烧动力学研究还缺乏完整性或连续性，不便于应用。

本文从上海桃浦污水处理厂污泥的热重分析曲线出发，采用由 3 个独立的、连续的平行反应组成的动力学模型进行处理，求得其热解动力学参数和方程，以期对污泥焚烧设备的设计、运行以及燃烧工况的组织提供指导。

1 实验部分

1.1 实验样品

实验所用样品取自上海桃浦污水处理厂，样品的工业分析和热值见表 1。污泥经过研磨、筛分，粒径 < 40 目；实验前，样品已烘干。

1.2 实验设备与方法

收稿日期：2004-04-02

温俊明(1979-)，男，博士生。热能工程研究所，310027

表 1 污泥工业分析数据

$M_{ad}/\%$	$A_{ad}/\%$	$V_{ad}/\%$	$FC_{ad}/\%$	$Q_{h,ad}/kJ \cdot kg^{-1}$
4.8	42.93	44.28	7.99	12 820

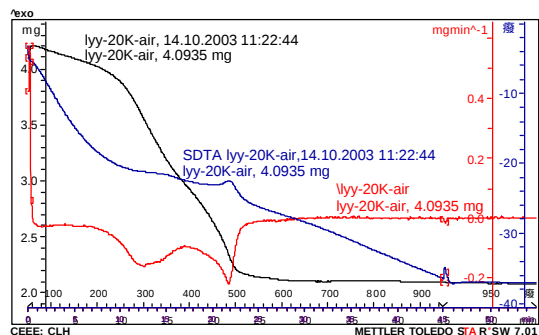
实验采用的仪器是瑞典 METTLER 公司制造的 TGA/SDTA851^e 热重分析仪。试样量约 4 mg，实验温度从 50 开始，分别以 20 /min、30 /min、50 /min 的升温速率升到 950，然后在 950 保持 10 min，实验气氛为空气，流量 100 ml/min。

2 结果及分析

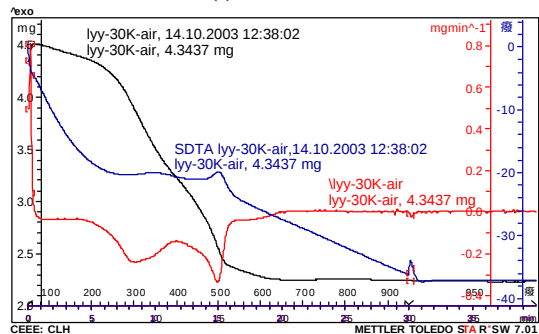
2.1 热重特性分析

图 1 为实验设定的 3 个不同升温速率下的 TG、DTG、DTA 曲线以及不同升温速率下的 TG 曲线对比图。由图可见，污泥在空气气氛下的失重过程大致分为 4 个阶段：第一阶段（50 ~ 150 左右）为水分析出阶段；第二阶段（150 左右 ~ 400 左右）为挥发分析出阶段；第三阶段（400 左右 ~ 530 左右）为挥发分燃尽阶段；第四阶段（530 左右 ~ 670 左右）为固定碳燃尽阶段。在图 1（d）中，TG 曲线从左到右按照升温速率排列依次为 20 /min、30 /min、50 /min；而且从图 1（a）、（b）、（c）中的 DTG 和 DTA 曲线可以看出：在升温速率分别为 20 /min、30 /min、50 /min 的工况下，对应的挥发分析出阶段峰值温度、挥发分燃尽阶段峰值温度、DTA 曲线放热峰值温度分别为 290、485、490 和 300、500、505 以及 308、508、515，而固定碳燃尽阶段由于失重份额很小，而且与挥发分燃尽阶段有很大的重叠部分，因而没有表现出明显的规律。结合以上分析可知，随着升温速率的增大，污泥失重各阶段的起始温度、终止温度、第二和第三阶段失重峰值温度以及 DTA 曲线放热峰值温度均增大；而且从图 1（d）中还可以看出，升温速率越小，污泥

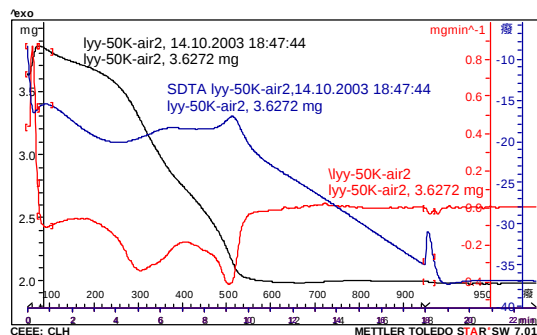
燃烧反应进行越彻底, 即残余物份额越小。



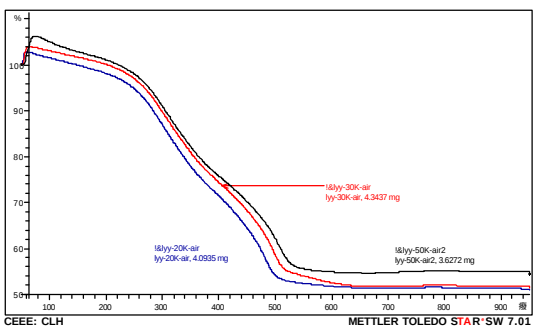
(a) 20 °C/min



(b) 30 °C/min



(c) 50 °C/min



(d) 对比图

图1 不同升温速率下实验 TG、DTG、DTA 曲线及 TG 曲线对比

2.2 污泥燃烧动力学

在污泥燃烧动力学研究中, 对 150 °C 前的水分析出不予考虑, 并把反应最终的灰分剔除, 采用无量纲的转化率(即把热重实验的结果标准化)来表示反应物的反应程度。因而, 污泥在空气气氛下的失重过程由挥发分析出阶段、挥发分燃尽阶段和固定碳燃尽阶段 3 部分组成。本文从污泥燃烧的宏观动力学角度, 把失重过程的 3 个阶段与 3 个相互独立的、

连续的平行反应相对应, 假设污泥由 3 部分物质(即挥发分 1、挥发分 2 和固定碳)组成, 各部分物质在升温过程中独立进行反应。

每部分物质的反应可以写成如下形式:

$$\frac{d\hat{a}_i}{d\hat{t}} = k_i(1-\hat{a}_i)^{n_i} \quad (1)$$

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (2)$$

$$i = 1, 2, 3$$

$\hat{a}_i$ 是污泥在失重过程中 i 部分物质在 $\hat{t}$ 时刻的转化率, 定义如下:

$$\hat{a}_i = \frac{w_{i0} - w_i}{w_{i0} - w_{i\infty}} \quad (3)$$

其中, w_{i0} 为 i 部分物质的初始重量; w_i 为 i 部分物质在 $\hat{t}$ 时刻的测试重量; $w_{i\infty}$ 为 i 部分物质反应结束时的剩余重量, k_i 为 i 部分物质速度反应常数; E_i 为 i 部分物质表观活化能, J/mol; n_i 为 i 部分物质反应级数; A_i 为 i 部分物质指前频率因子, s^{-1} ; R 为气体常数, J/(mol·K); T 为加热温度, K。

在实验过程中, 保持线性速率 $\hat{a}$ 升温, 所以 $\hat{a}$ 为一常数。

$$\hat{a} = \frac{dT}{d\hat{t}} \quad (4)$$

把 (2) (4) 式代入 (1) 式后, 得到:

$$\frac{d\hat{a}_i}{dT} = \frac{A_i}{\hat{a}} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) (1-\hat{a}_i)^{n_i} \quad (5)$$

于是, 污泥总的反应为:

$$\hat{a} = \sum_{i=1}^3 z_i \hat{a}_i \quad (6)$$

$$\frac{d\hat{a}}{dT} = \sum_{i=1}^3 z_i \frac{d\hat{a}_i}{dT} \quad (7)$$

$$\hat{a} = \frac{w_0 - w}{w_0 - w_{\infty}} \quad (8)$$

$\hat{a}$ 是污泥在反应过程中在 $\hat{t}$ 时刻的总转化率, w_0 为污泥的初始重量; w 为污泥反应过程中在 $\hat{t}$ 时刻的重量; w_{∞} 为污泥反应结束时的剩余重量; z_i 为 i 部分物质完全反应时失重量占总失重量的份额。

这样, 只要求得每个波峰的 z_i 值以及动力学参数 E_i 、 n_i 、 A_i 等数值就可以得出整个反应的动力学方程。上述参数通过最小二乘法而求解, 即使下列函数值最小:

$$S = \sum_{j=1}^N \left[\left(\frac{d\hat{a}}{dT} \right)_j^{\text{exp}} - \left(\frac{d\hat{a}}{dT} \right)_j^{\text{cal}} \right]^2 \quad (9)$$

下标 j 表示所用的数据点, N 表示数据点的个数, $(d\hat{a}/dT)^{\text{exp}}$ 表示实验值, $(d\hat{a}/dT)^{\text{cal}}$ 表示计算值。同时, 为了描述拟合结果的精确程度, 本文采用平均偏离指数 δ 这一指标, 定义如下:

$$\delta = \frac{\sqrt{\frac{S}{N}}}{\left(\frac{d\hat{a}}{dT} \right)_m^{\text{exp}}} \times 100\% \quad (10)$$

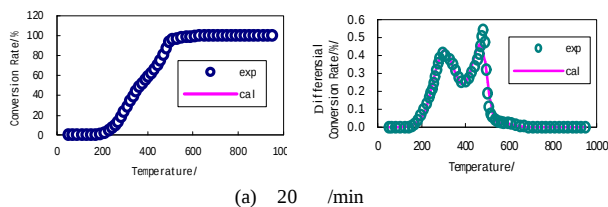
$(d\hat{a}/dT)_m^{\text{exp}}$ 表示实验点中的最大值^[6]。

最小二乘法^[7]具体计算方法如下：

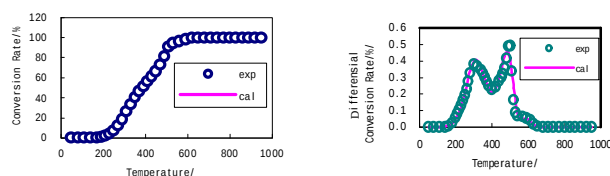
对方程(5)进行变形可以得到

$$\ln\left(\frac{d\alpha_i}{dT}\right) = \ln \frac{A_i}{\alpha} - \frac{E_i}{RT} + n_i(1-\alpha_i) \quad (11)$$

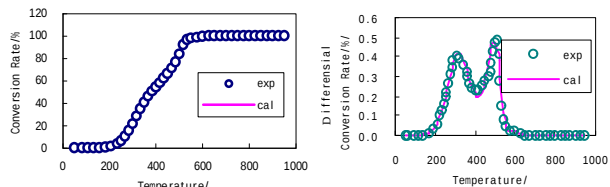
式中有未知数3个： A_i 、 E_i 、 n_i ，令 $x = \ln A_i / \beta$ ， $b = -1/RT$ ， $c = \ln(1 - \alpha_i)$ ， $y = \ln(d\alpha_i/dT)$ 则方程变为 $y = x + bE_i + cn_i$ ，由实验数据可以得到一个解 x 、 E_i 、 n_i 的系数矩阵，记系数矩阵为 G ，则由最小二乘法可知，要使式(10)的值最小，则 $[x$ ，



(a) 20 °C/min



(b) 30 °C/min



(c) 50 °C/min

图2 实验与模型计算的TG及DTG标化曲线

表2 污泥燃烧动力学模型参数值

工 况	参数	数值	参数	数值/ s^{-1}	参数	数值/ $kJ \cdot mol^{-1}$	参数	数值	偏离指数/%
20 °C/min	z_1	0.58	A_1	1.06×10^4	E_1	67.7	n_1	1.88	4.45
	z_2	0.40	A_2	3.33×10^6	E_2	121.4	n_2	1.02	
	z_3	0.02	A_3	2.81×10^7	E_3	155.6	n_3	1.14	
30 °C/min	z_1	0.58	A_1	9.03×10^3	E_1	66.1	n_1	1.90	4.26
	z_2	0.38	A_2	1.94×10^7	E_2	132.5	n_2	1.02	
	z_3	0.04	A_3	3.39×10^{10}	E_3	201.9	n_3	1.22	
50 °C/min	z_1	0.62	A_1	9.36×10^3	E_1	64.8	n_1	1.87	3.84
	z_2	0.37	A_2	4.38×10^8	E_2	150.7	n_2	1.02	
	z_3	0.01	A_3	3.79×10^{15}	E_3	283.6	n_3	1.35	

E_i 、 n_i 可由下式表示：

$$[x, E_i, n_i]^T = (G^T G)^{-1} G^T Y \quad (12)$$

再由 x 值计算出 A_i ，这样便得到了动力学参数 A_i 、 E_i 、 n_i 。污泥燃烧动力学模型各参数求解结果见表2，实验值与模型计算值之间的偏离指数在3.84%~4.45%之间。

图2为实验得到的不同升温速率下TG及DTG曲线与动力学模型计算曲线的对比图。

从表2的计算结果以及图2的对比曲线可以说明，该动力学模型在不考虑水分析出的前提下较好地模拟了不同升温速率下污泥的燃烧失重过程；在不考虑水分析出的情况下，3个反应所占的失重份额依次为60%左右、38%左右和2%左右；随着升温速率的增大，第一个反应所占的份额逐渐增大，第二个反应所占的份额逐渐减小，第三个反应由于本身所占的份额很小而没有表现出明显的规律；升温速率对动力学参数 A_i 、 E_i 、 n_i 的影响不大，因为用不同升温速率下的动力学参数相互代替也得到了较好的吻合，限于篇幅，这里不再罗列。

3 结 论

通过热重分析研究了污泥在不同升温速率下（20 °C/min、30 °C/min、50 °C/min）从50~950 °C的燃烧失重行为，并提出了由3个独立的、连续的平行反应组成的燃烧动力学模型，研究表明，在我们所研究的温度范围和升温速率范围内：

(1) 污泥的燃烧失重过程分为4个阶段：50~150 °C左右为水分析出阶段；150~400 °C左右为挥发分析出阶段；400~530 °C左右为挥发分燃尽阶段；530

左右~670 °C左右为固定碳燃尽阶段。

(2) 随着升温速率的增大，污泥燃烧失重各阶段的起始温度、终止温度、挥发分析出和挥发分燃尽阶段失重峰值温度以及DTA曲线放热峰值温度均增大。

(3) 升温速率越小，污泥燃烧反应进行得越彻底，即残余物份额越小。

(4) 在不考虑水分析出的情况下，3方程燃烧动力学模型计算结果与实验结果吻合较好。

(5) 在不考虑水分析出的情况下，3个反应所占的失重份额（ z_1 、 z_2 、 z_3 ）依次为60%左右、38%左右和2%左右。

(6) 随着升温速率的增大， z_1 逐渐增大， z_2 逐渐减小， z_3 则没有明显的规律。

(7) 升温速率对动力学参数 A_i 、 E_i 、 n_i 的影响不大。□

参 考 文 献

- [1] 赵庆祥. 污泥资源化技术[M]. 北京：化学工业出版社，2002. 1~3.
- [2] Werther J, Ogada T. Sewage sludge Combustion [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1999, 25: 55~116.
- [3] 蒋旭光, 池涌, 严建华, 等. 污泥的热解动力学特性研究[J]. 环境科学学报, 1999, 19(2): 221~224.
- [4] 陆继东, 华玉龙, 孙路石, 等. 污水污泥的燃烧特性[J]. 燃烧科学与技术, 2001, 7(3): 271~274.
- [5] 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.
- [6] 金余其, 严建华, 池涌, 等. PVC热解动力学研究[J]. 燃料化学学报, 2001, 29(4): 381~384.
- [7] 冯培培. 系统辨识[M]. 杭州：浙江大学出版社，1999. 55~57.

编辑：康 德