

doi: 10.11830/ISSN.1000-5013.201703014



生物物理预处理污泥热解特性 及动力学分析

韩融^{1,2}, 刘晋文³, 赵晨曦⁴, 李晓洁^{1,2}

(1. 长安大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710054;

2. 陕西省地质矿产实验研究所 陕西省矿产资源勘查与综合利用重点实验室, 陕西 西安 710054;

3. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055;

4. 新疆维吾尔自治区环境保护科学研究院, 新疆 乌鲁木齐 830011)

摘要: 利用污泥生物物理预处理, 获得新型干化颗粒化产物. 在不同升温速率条件下, 采用热重-差式(TGA-DSC)型热分析仪研究从 30 ℃升温至 900 ℃时, 生物物理预处理污泥的热解规律; 同步连接质谱, 在线监测热解气释放, 研究各物质组成的热分解特性, 并通过动力学方程表征生物物理预处理污泥的热解反应机理. 结果表明: 表观活化能分别为 25, 46, 14, 48, 48, 15, 85, 22 和 60, 16 kJ · mol⁻¹; 氢气释放主要在 450, 700 ℃附近, 分别由热挥发作用和成焦作用所致, 其中, 成焦过程为主要因素; 甲烷在 450 ℃附近呈现单峰分解的规律; CO₂ 在 350, 450, 700 ℃附近分 3 阶段释放.

关键词: 污泥; 热解动力学; 生物物理预处理; 热重分析

中图分类号: X 730

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2017)03-0362-06

Pyrolysis Kinetics and Thermal Degradation Characteristics of Pre-Treated Municipal Sewage Sludge by Biophysical Processing

HAN Rong^{1,2}, LIU Jinwen³, ZHAO Chenxi⁴, LI Xiaojie^{1,2}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, China;

2. Shaanxi Key Laboratory of Mineral Resource Exploration and Comprehensive Utilization,
Shaanxi Institute of Geology and Mineral Resources Experiment, Xi'an 710054, China;

3. School of Environmental and Municipal Engineering,
Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

4. Xinjiang Academy of Environmental Protection Science, Urumqi 830011, China)

Abstract: After biophysical drying, a novel biophysical dried sludge particle was obtained. The pyrolysis characteristics of the products were investigated using thermo gravimetric analysis-differential scanning calorimetry (TGA-DSC), with the materials decomposing between 30 ℃ to 900 ℃ at different heating rates. The product gas was detected on-line by mass spectrograph coupled with TGA, and the pseudo first-order kinetics

收稿日期: 2016-07-13

通信作者: 韩融(1983-), 女, 副教授, 博士, 主要从事污泥处理处置及资源化的研究. E-mail: hanrong-1983@163.com.

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(21407012); 新疆维吾尔自治区科技支疆计划项目(201491113); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2015JQ5178); 陕西省矿产资源勘查与综合利用重点实验室开放课题基金资助项目(2014HB005)

of multicomponent model was utilized to describe the component degradations. The results showed that the apparent activation energies were calculated at 25.46, 14.48, 48.15, 85.22 and 60.16 kJ · mol⁻¹, respectively. Hydrogen release was mainly in the vicinity of 450 °C and 700 °C, which was caused by thermal volatilization and charring process respectively. Especially, the charring process was mainly responsible for the H₂ generation. Methane release was mainly in the vicinity of 450 °C and carbon dioxide in the vicinity of 350, 450, 700 °C.

Keywords: municipal sewage sludge; pyrolysis kinetics; biophysical pre-treatment; thermogravimetric analysis

目前,国内外对污泥热解技术进行了一些研究^[1-3],主要目标为提取和浓缩污泥中的固体,而我国城市污泥呈现有机物质量分数高和热值高的显著特性,因而具备巨大产能潜力.然而污泥直接用于热解原料时,存在很多缺陷. Domínguez 等^[4]和 Zhang 等^[5]研究了湿污泥水的质量分数为 70%~80%时,热解对富氢燃气的产生影响. 文献[1,6-7]对干化预处理之后的污泥热解/气化,结果表明:除了预干化过程中的能量消耗问题,预干化污泥还需要进一步进行研磨筛分,从而获得均质分散的污泥颗粒,以增加反应活性表面,避免大颗粒污泥热解的高温度梯度^[8-9]. 生物物理干化可以有效避免上述缺陷,低耗、高效地实现污泥的干化、破解、调质等作用^[10-11]. 一方面,产生的生物热和强化的对流通风作用可在较低能耗条件下,实现水分快速脱除. 另一方面,污泥的黏性物质也可在高温生物发酵阶段被嗜热菌群分解,以获得均质分散化污泥颗粒^[12]. 因此,生物物理干化污泥已被实验证明具有巨大的热解产氢潜力^[10]. 本文采用 Thipkhunthod 方法研究生物物理预处理污泥的热分解特性^[13],通过微分热重分析(TGA)获得一系列动力学参数,并连接质谱(MS),在线监测热解气体产物.

1 材料与方法

1.1 样品制备

将原污泥(经带式压滤机处理后的脱水生物污泥,北京市清河污水处理厂)置于 159 L 反应器中,通过短期超高温(≥65 °C)控温发酵,结合强化通风的两段式生物-物理干化过程制备生物物理干化污泥(BDS)样品^[10],该污泥样品的初始理化性质,如表 1 所示. 表 1 中:φ 为水的体积分数;w 为干基质量分数;HHV 为高位热值.

表 1 生物物理预处理污泥的工业和元素分析表
Tab. 1 Proximate and element analyses of pre-treated municipal sewage sludge %

φ	工业分析			元素分析					HHV/ MJ · kg ⁻¹
	w(挥发分)	w(灰分)	w(固定碳)	w(C)	w(H)	w(N)	w(S)	w(O)	
23.1	43.09±0.50	51.22±0.50	5.69±0.50	24.30	3.54	2.30	0.66	18.92	9.59

1.2 热解实验

采用 TGA/DSC 1 型同步热分析仪(美国 Mettler Toledo 公司)进行热分解实验. 分别以 10, 20, 40 °C · min⁻¹ 的升温速率(β),将惰性载气 N₂(载气流量为 20 mL · min⁻¹)由 30 °C 加热至 900 °C,样品质量为(20.0±0.5) mg,每组实验平行 3 次,获取平均值.

1.3 气体监测

将在线气体分析质谱仪直接连接在 TGA-DSC 热分析仪上,在 10 °C · min⁻¹ 的升温速率条件下,用高纯氮吹扫至质谱,在线分析热解气. 质谱质荷比(m/z)为 2, 44 和 15 分别表征氢气、二氧化碳和甲烷的释放.

2 结果与讨论

2.1 生物物理预处理污泥的热分解特性

在不同升温速率条件下,生物物理干化污泥(BDS)的质量衰减(TG)及质量衰减速率(DTG)曲线,分别如图 1,2 所示.

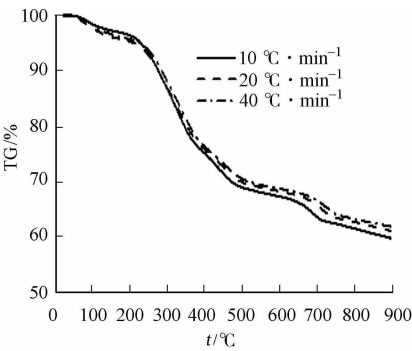


图1 不同升温速率 BDS 的 TG 曲线

Fig. 1 TG curves for BDS under different heating rates

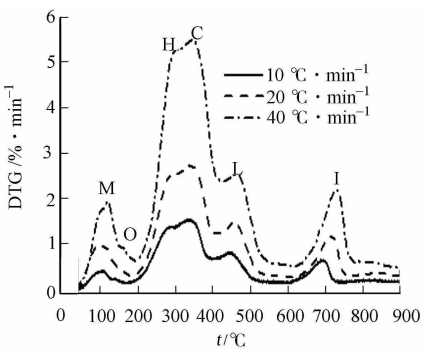


图2 不同升温速率 BDS 的 DTG 曲线

Fig. 2 DTG curves for BDS under different heating rates

由图 1,2 可知: TG 曲线及 DTG 曲线在不同的升温速率条件下呈现相似的结果; TG 曲线在不同的升温速率条件下呈现相似的结果; 生物物理预处理污泥在 180 ℃ 左右开始分解, 该污泥质量损失量约 38.5%~40.0%. 在慢速加热的条件下(10 ℃ · min⁻¹), 由于相对停留时间较长, 热解完全, 质量损失量高达 40.0%. 由 DTG 曲线可知, 在快速升温速率条件下(40 ℃ · min⁻¹), 物质热分解速率相对高.

热分解致质量衰减并非由单一物质引起的. Font 等^[14]提出了可生物降解物质、微生物残体和不可降解物质 3 种物质的独立分解机制. Barneto 等^[15]提出了污泥热解过程可由低稳定性有机化合物、半纤维素类物质、纤维素类物质、木质素-塑料类物质和无机化合物 5 部分模拟. 依据 Barnito 理论, 将生物物理预处理污泥的 DTG 曲线分为 6 个主要区间(图 2), 分别将主要分解特征峰标记为 M, O, H, C, L 和 I, 特征峰所对应的温度分别为 98.0, 131.0, 284.5, 328.5, 439.5 和 697.0 ℃. 不同定义峰的物质分解机制, 如表 2 所示. 两种样品各峰的特征值, 如表 3 所示.

表 2 生物物理预处理污泥分解的特征峰描述和分解机制

Tab. 2 Characteristic peak description and mechanism of pre-treated municipal sewage sludge decomposition			
序列	特征峰	分解温度/℃	机制
1	水分(M)	100	水分释放
2	低稳定性有机化合物(O)	150	低稳定性有机化合物的低温分解
3	半纤维素(H)	180~420	污泥半纤维素和纤维素类物质的热分解
4	纤维素(C)	180~420	污泥半纤维素和纤维素类物质的热分解
5	木质素(L)	400~570	木质素和塑料的热分解
6	无机化合物(I)	600~800	无机化合物特别是碳酸盐的分解

表 3 生物物理预处理污泥的 DTG 曲线特征点统计

Tab. 3 Characteristic points statistics of DTG curves of pre-treated municipal sewage sludge											
℃ · min ⁻¹	t ₀ /℃	t/℃					DTG				
		O	H	C	L	I	O	H	C	L	I
10	217.0	131.0	284.5	328.5	439.5	690.5	0.23	1.36	1.53	0.77	0.61
20	227.7	141.0	285.0	335.7	451.7	713.7	0.51	2.56	2.74	1.45	1.19
40	235.7	153.0	294.3	339.0	460.3	727.0	0.92	5.28	5.51	2.55	2.19

由图 2 可知: 生物物理预处理污泥的主要热分解区间为 180~550 ℃, 这与前人的研究结果^[16]是一致的. 在该活性区间中, 对于 H, C 峰(180~390 ℃), 生物物理预处理污泥双峰部分分开, 质量损失占总质量损失的 20%, 推断主要是由易生物降解性物质、半纤维素和纤维素物质的分解所致. 此外, 高分子化合物的解聚作用也是导致 H, C 峰的另一个原因. 在极端嗜热的生物物理预处理阶段, 存在于细胞壁的有机聚合物或絮凝的高分子聚合物一定程度上破解, 导致生物物理干化污泥呈现在 H, C 区间的低挥发速率. 对于 L 峰(390~550 ℃), 主要是由于死亡细菌、木质素和塑料的分解所致. 该区间生物物理预处理污泥的质量损失量占总质量损失的 7%.

残余物质质量损失主要发生在较高的温度, 如 I 区间(>550 ℃). 在该区间主要是由于低温段难以分解的不可生物降解性物质所致. 就 I 区间来说, 生物物理预处理污泥的质量损失量占总质量损失的 9%.

2.2 热解反应动力学分析

污泥的热解过程可认为是不同组分单独热解的集成行为^[6]. 研究中,生物物理预处理污泥热解将 4 种主要成分 H,C,L,I 单独热解行为集成. 根据伪多组分多级整体模型(PMOM)^[17-20],假设每级主要伪成分呈均质热解,每单级的热分解反应动力学参数计算式为

$$\ln[\frac{g(\alpha)}{T^2}] = \ln \frac{AR}{\beta E} \cdot [1 - \frac{2RT}{E}] - \frac{E}{RT}.$$
 (1)

式(1)中: A 为指前因子; E 为活化能; R 为普适气体常数, $R=8.314\text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$; T 为绝对温度; n 为反应级数; β 为恒定加热速率,实验中 $\beta=dT/dt$; α 是 t 时间处的质量损失量, $\alpha=(W_0-W_i)/(W_0-W_f)$,其中 W_0, W_i, W_f 分别为初始、当前和最终的残余物量.

通常在研究污泥的热分解过程中,该方程可被假设为 $2RT/E\ll 1$ ^[16,20]. 因此,其反应动力机制方程可被简化为

$$\ln[\frac{g(\alpha)}{T^2}] = \ln[\frac{AR}{\beta E}] - \frac{E}{RT}.$$
 (2)

式(2)中:当 $n=1$ 时, $g(\alpha)=-\ln(1-\alpha)$; 当 $n\neq 1$ 时, $g(\alpha)=(1-(1-\alpha)^{1-n})\cdot(1-n)^{-1}$.

以 $\ln(g(\alpha)/T^2)$ 和 $1/T$ 绘图,根据所得直线的斜率和截距可以计算单一伪组分的活化能与指前因子. 热解样品的平均活化能(E_m)由质量分配加权平均法计算,即

$$E_m = F_1 \times E_1 + F_2 \times E_2 + \cdots + F_n \times E_n.$$
 (3)

式(3)中: E_n 代表每一种伪组分的热解活化能; F_n 代表相应组分热分解区域的质量损失权重.

计算的动力学参数,如表 4 所示. 由表 4 可知:生物物理干化污泥 H,C,L 和 I 部分的表观活化能分别为 14.48,48.15,85.22 和 60.16 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 对于该样品中的木质素和无机组分的表观活化能较高,污泥热解半纤维素类物质的反应级数为 1 级,而纤维素、木质素、无机组分热解的反应级数介于 1.5~2.0 之间. 最终,生物物理预处理污泥的平均表观活化能 E_m 为 48.84 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

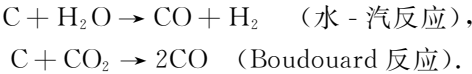
表 4 生物物理预处理污泥热解动力学参数
Tab. 4 Pyrolysis kinetics parameters of pre-treated municipal sewage sludge

阶段	$t/^\circ\text{C}$	$\alpha/\%$	n	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	A/min^{-1}	R^2
O	123.5~154.0	0.57	1.75	25.46	7.23×10^9	0.949 9
H	162.5~291.0	9.00	1.00	14.48	0.19×10^3	0.960 2
C	291.0~394.0	12.61	1.69	48.15	1.45×10^7	0.946 7
L	402.0~522.0	6.49	1.78	85.22	3.91×10^9	0.954 2
I	539.5~895.5	8.40	1.60	60.16	1.52×10^6	0.949 3

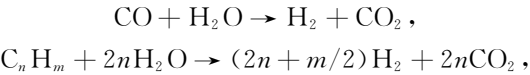
2.3 产气分析

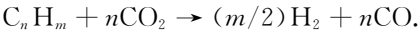
同步热重-质谱(TG-MS)分析中,利用质谱检测粒子强度 I ,分别表征 H_2, CH_4 和 CO_2 三种典型气体组分在生物物理预处理污泥热分解过程中的同步释放规律,如图 3 所示. 图 3 中:不同温度条件下的特征峰表示气体释放规律和质量损失速率之间的关系. 由图 3(a)可知: H_2 的释放峰值主要在 450,700 $^\circ\text{C}$ 附近,分别对应 DTG 曲线的 L,I 峰位置,其中,700 $^\circ\text{C}$ 附近是 H_2 的主要释放区域. H_2 的释放主要是来源于两个过程,即热挥发过程和成焦过程^[21]. 热挥发过程为水分、碳氧化物和碳氢化合物等物质的热分解;成焦过程为以半焦为反应物质进行二次催化裂解产氢,且成焦过程是 H_2 释放的主要过程. 生物物理干化污泥在低温区间($<550\text{ }^\circ\text{C}$)产氢相对受到抑制,主要是由于好氧发酵过程中污泥挥发性有机物质一定比例的代谢利用所致. 当热重温度进入到 I 区间($>550\text{ }^\circ\text{C}$)时,生物物理预处理污泥的 H_2 的释放强度显著增强. 这主要是由于无机化合物,如碳酸盐类物质在成焦过程中的诱发作用所致.

成焦过程中,半焦和气体之间的主要异相反应方程分别为



成焦过程中,气相间的重整反应为

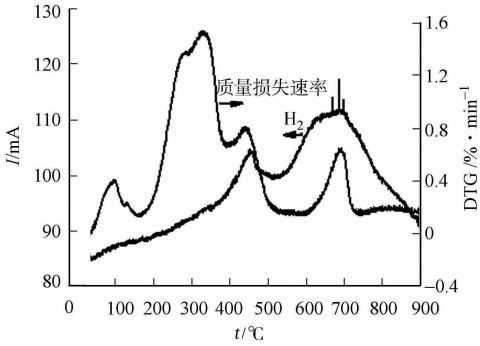




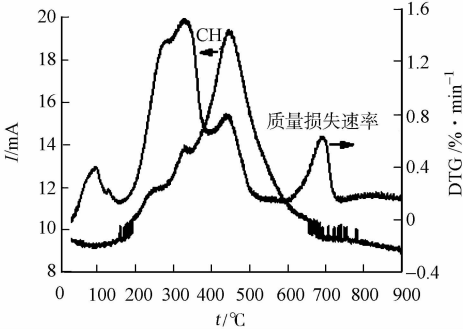
生物质热解的两种 H₂ 产生来源中,基于成焦过程的产氢量是挥发产氢的约 3 倍以上^[18]. 因而,生物物理干化污泥由于在成焦过程中占据优势,从而强化了氢气的产量.

由图 3(b)可知:甲烷的生成与其他碳氢化合物(C_xH_y)的释放规律类似,呈现在 450 ℃ 附近单峰分解的规律,分解区间对应 DTG 曲线中的 L 区间. 由此推断,甲烷由半纤维素、纤维素、木质素等物质分解所致.

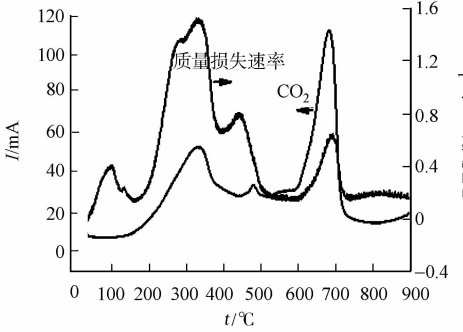
由图 3(c)可知:CO₂ 的释放在 350,450 和 700 ℃ 附



(a) H₂



(b) CH₄



(c) CO₂

图 3 生物物理预处理污泥热解质量损失与典型气体同步释放规律

Fig. 3 Mass loss rate synchronized with typical gas evolution curves of pre-treated municipal sewage sludge pyrolysis

近呈现 3 个特征峰,分别对应 DTG 曲线的 H&C,L 和 I 峰. 由此推断,其主要由于无机物质如碳酸盐等分解引起. 由最后一个反应式可知:生物物理预处理污泥中,碳氢化合物和 CO₂ 的优势释放有利于高温段生成氢气,促进氢气产生量的提高.

3 结论

生物物理预处理污泥的热分解过程可划分为 6 个阶段(M,O,H,C,L 和 I),分别表征为水分、低稳定化合物、半纤维素、纤维素、木质素和无机化合物的分解,其中,主要的 5 部分 O,H,C,L 和 I 的表观活化能分别为 25.46,14.48,48.15,85.22,60.16 kJ·mol⁻¹.

污泥经过生物物理预调质之后具有较高的热分解效率,氢气释放主要在 450,700 ℃ 附近,分别由热挥发作用和成焦作用所致. 其中,成焦过程是 H₂ 生成的主要作用. 甲烷在 450 ℃ 附近呈现单峰分解的规律,CO₂ 在 350,450 和 700 ℃ 附近分 3 个阶段释放.

参考文献:

[1] NIPATTUMMAKUL N, AHMED I, KERDSUWAN S. High temperature steam gasification of wastewater sludge [J]. Applied Energy, 2010, 87(12): 3729-3734.

[2] 解立平, 郑师梅, 李涛, 等. 污水污泥热解气态产物析出特性[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2009, 37(9): 109-112.

[3] 熊思江, 章北平, 冯振鹏, 等. 湿污泥热解制取富氢燃气影响因素研究[J]. 环境科学学报, 2010, 30(5): 996-1001.

[4] DOMÍNGUEZ A, MENÉNDEZ J A, PIS J J. Hydrogen rich fuel gas production from the pyrolysis of wet sewage sludge at high temperature[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2006, 77(2): 127-132.

[5] ZHANG Beiping, XIONG Sijiang, XIAO Bo. Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular furnace[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(1): 355-363.

[6] THIPKHUNTHOD P, MEEYOO V, RANGSUNVIGIT P. Pyrolytic characteristics of sewage sludge[J]. Chemo-

- sphere,2006,64(6):955-962.
- [7] CHEN Xiaoge,JEYASEELAN S. Study of sewage sludge pyrolysis mechanism and mathematical modeling[J]. Journal of Environmental Engineering,2001,127(7):585-593.
- [8] LUO Siyi,XIAO Bo,GUO Xianjun. Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of biomass in a fixed bed reactor; Influence of particle size on gasification performance[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2009,34(5):1260-1264.
- [9] HERNÁNDEZ J J,ARANDA-ALMANSA G,BULA A. Gasification of biomass wastes in an entrained flow gasifier; Effect of the particle size and the residence time[J]. Fuel Processing Technology,2010,91(6):681-692.
- [10] HAN Rong,LIU Jinwen,ZHANG Yuancheng. Dewatering and granulation of sewage sludge by biophysical drying and thermo-degradation performance of prepared sludge particles during succedent fast pyrolysis[J]. Bioresource Technology,2012,107(107):429-436.
- [11] HAN Rong,ZHAO Chenxi,LIU Jinwen. Thermal characterization and syngas production from the pyrolysis of biophysical dried and traditional thermal dried sewage sludge[J]. Bioresource Technology,2015,198:276-282.
- [12] SHAO Liming,MA Zhonghe,ZHANG Hua. Bio-drying and size sorting of municipal solid waste with high water content for improving energy recovery[J]. Waste Management,2010,30(7):1165-1170.
- [13] MEEYOO V,THIPKHUNTHOD P,RANGSUNVIGIT P. Describing sewage sludge pyrolysis kinetics by a combination of biomass fractions decomposition[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2007,79(1/2):78-85.
- [14] FONT R,FULLANA A,CONESA J. Kinetic models for the pyrolysis and combustion of two types of sewage sludge[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2005,74(1/2):429-438.
- [15] BARNETO A G,CARMONA J A,MARTIN J E. Kinetic models based in biomass components for the combustion and pyrolysis of sewage sludge and its compost[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2009,86(1):108-114.
- [16] SHAO Jingai,YAN Rong,CHEN Hanping. Pyrolysis characteristics and kinetics of sewage sludge by thermogravimetry Fourier transform infrared analysis[J]. Energy Fuel,2008,22(1):38-45.
- [17] ORFAO J J M,ANTUNES F J A,FIGUEIREDO J L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reactions model[J]. Fuel,1999,78(3):349-358.
- [18] BARNETO A G,CARMONA J A,BLANCO M J D. Effect of the previous composting on volatiles production during biomass pyrolysis[J]. Journal of Physical Chemistry A,2010,114(11):3756-3763.
- [19] YANG Lizhong,DAI Jiakun,ZHOU Yupeng. Effect of separation points on kinetic parameters in pseudo component separated stage model[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2010,100(2):599-605.
- [20] ZALC J M, SZALAI E S, Muzzio F J, *et al.* Kinetic modeling of thermal decomposition of natural cellulosic materials in air atmosphere[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2002,63(2):303-325.
- [21] BARNETO A G,CARMONA J A,ALFONSO J E M. Use of thermogravimetry/mass spectrometry analysis to explain the origin of volatiles produced during biomass pyrolysis[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research,2009,48(15):7430-7436.

(责任编辑: 陈志贤 英文审校: 刘源岗)