



移动扫码阅读

王碧茹, 贾里, 王彦霖, 等. 污泥和煤泥的共燃烧行为研究[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(5): 284–293.
WANG Biru, JIA Li, WANG Yanlin, *et al.* Research on co-combustion behavior of sewage sludge and coal slime[J].
Coal Science and Technology, 2023, 51(5): 284–293.

污泥和煤泥的共燃烧行为研究

王碧茹, 贾里, 王彦霖, 程鹏, 郭晋荣, 张柳, 金燕
(太原理工大学 电气与动力工程学院, 山西太原 030024)

摘要: 山西省乃至全国大量煤泥和城市污泥处理面临前所未有的挑战。清洁燃烧技术是污泥-煤泥协同处理的优选方法。为探究污泥-煤泥混燃过程中的相互作用, 为清洁高效燃烧利用提供依据, 采用热重质谱联用技术(TG-MS), 研究了污泥和煤泥单独燃烧和共燃烧过程中的燃烧特性和污染性气体产物(CH₄、CO、CO₂、NH₃、HCN、NO、NO₂、H₂S、CH₃SH、COS、SO₂、CS₂、SO₃)的析出特性, 同时采用 Coats-Redfern 积分法对污泥和煤泥单独燃烧和共燃烧过程进行动力学特性分析, 对两者的相互作用机制进行了深入探讨。结果表明: 在污泥和煤泥共燃烧过程中, 存在很明显的交互作用。污泥和煤泥相互促进, 提高了整体的反应性能, 其中煤泥掺混 20% 时燃烧特性最优, 表明污泥比例的增加不会对燃料整体的燃烧性能造成影响。污泥和煤泥的质均活化能 E_m 分别为 51.170 kJ/mol 和 78.538 kJ/mol, 混燃时污泥可以降低混合样品的质均活化能 E_m , 协同作用使得混合样品的实际质均活化能 E_m 低于计算值。污泥单独燃烧时动力学模型为(D3→D4); 煤泥单独时的燃烧动力学模型为(F1); 混合样品的区间动力学模型为(D3→D1→D3/F1), 表明交互作用可以改变燃烧过程中的反应机理。当煤泥掺混 20% 时对温室气体(319.742%)的抑制效果最好; 当煤泥掺混 80% 时对含硫气体(636.492%)和含氮气体(534.811%)的抑制效果最好; 表明交互作用对混合样品的气体生成有较大的抑制作用, 其中煤泥掺混 20% 时对污染性气体排放总量的抑制效果最强(319.740%)。

关键词: 污泥; 煤泥; 热重-质谱; 燃烧特性; 共燃烧; 清洁燃烧

中图分类号: TQ533 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2336(2023)05-0284-10

Research on co-combustion behavior of sewage sludge and coal slime

WANG Biru, JIA Li, WANG Yanlin, CHENG Peng, GUO Jinrong, ZHANG Liu, JIN Yan

(College of Electrical and Power Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The treatment of the large amount of coal slime and municipal sewage sludge in Shanxi Province and even the country is facing unprecedented challenges. Clean combustion technology is the preferred method for sewage sludge-coal slime co-processing. In order to explore the interaction of sludge - coal mud combustion, provide a basis for cleaning and efficient combustion utilization. This paper uses thermal heavy mass spectral (TG-MS) to study the precipitation characteristics of combustion characteristics and pollutant gas products (CH₄, CO, CO₂, NH₃, HCN, NO, NO₂, H₂S, CH₃SH, COS, SO₂, CS₂, SO₃), in the combustion and coal burning process in sludge and coal mud. At the same time, the Coats-Redfern Integral Law is used to dynamically explore the mid-combustion process of sludge and coal mud alone. The results show that there is a significant interaction in the process of coal burning in sludge and coal mud. Sludge and coal mud promote each other, improve the overall reaction performance, in which the combustion characteristics are optimal when the coal slime is blended 20%. It indicates that the increase in sludge ratio does not affect the combustion performance of the fuel overall. The E_m of sludge and coal slime were 51.170 kJ/mol and 78.538 kJ/mol, sludge can reduce the average activation energy of the mixed sample, and the actual E_m of the mixed sample is lower than the calculation. The kinetic model is (D3→D4) when the sludge is alone; the combustion kinetic model (F1) when the coal slime is separate, and the interval kinetic model of the mixed sample is (D3→D1→D3/F1), indicating interac-

收稿日期: 2022-03-20 责任编辑: 黄小雨 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2021-0940

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1910214); 电力系统国家重点实验室课题资助项目(SKLD21KM16)

作者简介: 王碧茹(1998—), 女, 山西运城人, 硕士研究生。E-mail: r15935563071@163.com

通讯作者: 金燕(1963—), 女, 北京人, 教授, 博士生导师, 博士。E-mail: jinyan@tyut.edu.cn

tion the reaction mechanism during the combustion can be changed. When the coal slime is blended 20%, the inhibition of the greenhouse body (319.742%) is preferably inhibited; when the coal slime is blended 80%, the difference (636.492%) and the inhibitory inhibition containing traditional (534.811%); indicating interaction is a great inhibitory effect on the traditional form of integrated varieties, in which the inhibitory effect of the contaminant contaminated body content is most (319.740%) when the coal slime is blended 20%.

Key words: sewage sludge; coal slime; TG-MS; combustion characteristics; co-combustion; clean combustion

0 引言

城镇化的加速进行导致城市污水排放量快速增加,污泥产量也随之增加,污泥中还含有大量的重金属、病原体等有害物质,给周边环境安全造成严重威胁。根据 GB/T 23484—2009 城镇污泥处理厂污泥处置分类,将污泥作为燃料进行燃烧是实现污泥减量化、无害化、稳定化的最佳处置途径,同时也可以将污泥实现资源化利用。污泥热值低,难以单独燃烧,目前国内外学者对污泥的研究主要集中在与高热值燃料的混合^[1]。由于污泥本身的结构复杂,其有机结构体系热解是非常复杂的热化学反应。利用热化学分析技术对污泥热解进行动力学分析,深入揭示热解过程的物理和化学变化。目前针对燃料的热解过程建立了不同的热解动力学模型^[2],如单一反应模型、等转化率模型等。叶聪等^[3]采用 FWO(Flynn-Wall-Ozawa)法计算污泥与稻壳水热炭混合动力学特性,发现两者混燃有协同交互作用。陈繁荣等^[4]采用 Coats-Redfern 积分法分析污泥与神木煤的热解动力学,发现污泥的添加对神木煤的热解具有促进作用,污泥质量分数 90% 时混合样品的热解特性最优。阮敏等^[5]也采用 Coats-Redfern 积分法对污泥与石下江褐煤的掺烧过程中的动力学特性进行了研究。另外,也有很多学者采用联用技术对污泥的热解/燃烧过程开展研究。WANG 等^[6]采用 TG-MS 技术对污泥与稻壳共热解过程中的热降解行为和气态物质的演化进行了探讨。DUAN 等^[7]采用 KZDL-4A 快速硫测定装置研究了有机钙化合物(OCC)对污泥燃烧过程中硫的释放特性的影响。ZHOU 等^[8]使用 Py-GC-MS 和 Py-FTIR 研究了污泥的热解过程,提出了三阶段氮转化过程。

我国资源禀赋决定了当前和未来较长时间内,煤炭将继续作为能源消耗的主力资源,随着环境控制要求的提高,我国原煤入洗率逐年攀升,煤泥产量不断增加。将煤泥用于燃烧发电是最有效的处理方式之一^[9]。煤泥本身高固定碳的特点使其存在与污泥混烧的潜力,国内也存在污泥-煤泥混合焚烧的实例^[10],均证实了这种处置方式的可行性。目前,众多研究均关注污泥与煤等高热值燃料的混烧特性和污染物生成特性,对污泥与煤泥等低热值燃料混烧的相关研究相对匮乏。由于煤泥低热值的特性,也使得两者的混合燃烧将更加困难。实现污泥-煤泥焚烧的大规模使用,对于实现污泥-煤泥的减量化、资源化、无害化利用具有重大现实意义。采用热重质谱联用技术(TG-MS)对污泥-煤泥耦合燃料的燃烧过程进行在线监测,探究掺混比例对污泥-煤泥燃烧过程中的燃烧特性、动力学特性、气体析出特性的影响,探究相应的燃烧机理,揭示两者在混燃过程中的相互作用,以期对污泥-煤泥协同清洁高效燃烧利用提供理论指导。

1 材料和方法

1.1 样品制备

污泥 SS(Sewage Sludge)取自某污水处理厂,煤泥 CS(Coal Slime)选用贫煤的煤泥,取自某选煤厂。试验原料均选用空气干燥基样品,经 105 °C 干燥 24 h,用磨煤机粉碎后过 100 目(150 μm)筛后封入样品袋中保存。工业分析和元素分析结果见表 1,灰成分分析结果见表 2。为了保证燃料的均匀性,混合样品在磨煤机内以 910 r/min 的速度研磨 20 min 后,通过 100 目(网径 150 μm)筛子筛分。混合物根据其成分命名,如 SS80CS20 代表含有 80%SS 和 20%CS 的混合物。

表 1 污泥和煤泥的工业分析与元素分析

Table 1 Proximate analysis and ultimate analysis of sludge and coal slime

样品	工业分析/%				元素分析/%				
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C	H	O	N	S
SS	2.44	47.33	47.44	4.04	26.18	3.94	17.09	4.22	1.24
CS	0.38	51.19	13.04	35.72	37.7	2.17	2.33	1.03	5.57

表2 污泥和煤泥的灰成分分析
Table 2 Ash ingredient analysis of sludge and coal slime

样品	各成分质量分数/%						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅
SS	20.85	6.60	8.48	29.99	3.25	3.66	16.29
CS	44.86	27.38	2.72	12.19	1.40	0	0.53

1.2 试验过程

采用热重质谱联用系统(日本 thermo plus EV2/thermo mass photo)对不同的样品进行燃烧,评估掺混比例对燃烧行为和气体排放特性的影响。在试验过程中,将(4±0.05) mg的样品置于 Al₂O₃ 坩埚中,设置以 10 °C/min 的升温速率从室温升高到 1 000 °C,输入气体流速为 300 mL/min 的空气,质谱仪测试范围(*m/z* 为质荷比)为 0~400 *m/z*。根据国家标准与技术研究院(NIST)数据库监测燃烧过程中生成的污染性气态产物(质荷比)为 CH₄(15)、CO(28)、CO₂(44)、NH₃(17)、HCN(27)、NO(30)、NO₂(46)、H₂S(34)、CH₃SH(48)、COS(60)、SO₂(64)、CS₂(76)、SO₃(80)。

1.3 交互作用

SS 和 CS 混燃过程中,用式(1)计算理论值,用式(2)计算偏差值用于评价交互作用程度。偏差 *D* 为正值表示该过程受到相互作用的抑制。

$$Y_{\text{theo}} = \gamma_1 Y_1 + \gamma_2 Y_2 \quad (1)$$

$$D = (Y_{\text{theo}} - Y_{\text{exp}}) / Y_{\text{exp}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: γ_1 和 γ_2 分别为掺混样品中 2 种样品的质量比, %; Y_1 、 Y_2 分别为对应样品的气体生成量, A/mg;

Y_{theo} 为理论值; Y_{exp} 为实际值。

1.4 燃烧动力学方程

燃烧动力学分析主要用于探索燃烧反应机理、燃烧反应速度及其影响因素。为深入细致地研究燃烧现象,对 SS、CS 及其掺混样品的燃烧结果进行燃烧动力学分析,从而有效控制燃烧反应。燃烧动力学方程可以表示为

$$d\alpha/dT = (A/\beta)\exp(-E/RT)f(\alpha) \quad (3)$$

式中: α 为转化率, $\alpha = (m_0 - m_t) / (m_0 - m_\infty)$; T 为反应温度, °C; β 为加热速率, °C/min, $\beta = dT/dt$; A 为指前因子, min⁻¹; E 为表观活化能, kJ/mol; R 为反应气体常数, 8.314×10⁻³ kJ/(mol·K)。Coats-Redfern 积分法被广泛用于研究燃烧过程中的动力学。用 Coats-Redfern 积分法对式(3)进行处理得到:

$$\ln[g\alpha/T^2] = \ln[(AR/\beta E)(1 - 2RT/E)] - E/(RT) \quad (4)$$

式中: $g(\alpha)$ 为 $f(\alpha)$ 的积分形式。对一般的反应区的 E 而言, $2RT/E \ll 1$, $(1 - 2RT/E)$ 可以忽略不计。一般来说,峰两侧的反应机理不同,选取了 10 种常见的反应机理函数^[11]进行拟合得到热解反应动力学方程式。相应的反应机理函数及其数学表达式见表 3。

表3 反应动力学模型及其表达式
Table 3 Reaction kinetic model and expression

反应模型	编号	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
化学反应 $n=1$	F1	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
化学反应 $n=2$	F2	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
化学反应 $n=3$	F3	$[(1-\alpha)^3]/2$	$(1-\alpha)^{-2}$
一维扩散	D1	0.5α	α^2
二维扩散	D2	$-\ln(1-\alpha)^{-1}$	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
三维扩散,球形对称	D3	$1.5(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)(1/3)]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
三维扩散,柱形对称	D4	$1.5(1-\alpha)^{1/3}[1-(1-\alpha)(1/3)]^{-1}$	$1-1.5\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
随机成核和随后生长 $n=1/2$	A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
随机成核和随后生长 $n=1/3$	A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
随机成核和随后生长 $n=1/4$	A4	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$

混合样品的质均活化能(E_m)通过加权平均法计算如下:

$$E_m = \sum E_i x_i \quad (5)$$

式中: x_i 为不同反应阶段的重量损失百分比, %; E_i 为

对应阶段的反应活化能, kJ/mol。

2 结果与讨论

2.1 热重分析

图1为煤泥、污泥及其混合样品在升温速率10 °C/min下燃烧的TG曲线和DTG曲线。从TG曲线可以发现, SS燃尽后剩余47.1%, CS燃尽后剩余50.7%,与工业分析的结论基本一致。比较几种掺混样品的TG曲线发现, 燃料掺混燃烧的失重曲线处于2种燃料单独燃烧曲线之间, 随着掺混样品中SS比例的增加, TG最终的失重率减小, 这是因为相对于CS而言, SS样品中的挥发份含量多, 灰分含量少, 燃烧完全的残余量少。同时发现, 随着SS比例的增加, TG曲线整体向低温侧偏移, 表明混合物中SS越多, 混合物整体更容易燃烧。

从DTG曲线可以看到, 样品失重过程中的几个阶段存在一定的重叠, 假定峰值为分界温度。SS单独燃烧过程中可以分为3个阶段: ①水分的失重(70~145 °C), 占总失重的4.8%; ②挥发分的失重(145~350 °C), 占总失重的56.1%; ③固定碳的失重(350~530 °C), 占总失重的33.6%。说明在SS的整个燃烧过程中以挥发分的析出和燃烧为主, 大量有机质在此阶段裂解, 如蛋白质、糖类等^[12]。在CS单独燃烧过程中, 温度在390~690 °C内存在一个大的失重峰, 占到总失重的94.0%, 由于CS中的挥发份含量较低, 且析出缓慢, 导致挥发分和焦炭的燃烧没有明确的界限。

SS80CS20、SS50CS50、SS20CS80三个掺混样品燃烧过程中, 大致可以分为4个失重阶段: ①水分的失重(70~160 °C), 分别占总失重的3.6%、2.8%、2.0%; ②挥发分的失重(160~345 °C), 分别占总失重的43.4%、28.4%、12.7%; ③燃烧过程中生成的焦炭的失重(345~465 °C), 分别占总失重的25.1%、18.3%、11.2%; ④内部碳的失重(465~670 °C), 分别占总失重的23.2%、45.5%、68.8%。对比发现, SS的挥发分燃烧温度远低于CS, 一方面是由于SS的挥发分含量较高, 低沸点小分子有机物含量较高, 另一方面是由于SS本身的孔隙结构较为发达, 有利于挥发分的析出。随着CS比例的增大, 固定碳失重峰向低温区偏移, 挥发分的燃烧温度区间变宽, 说明添加CS可以减缓挥发分的析出, 同时促进固定碳的燃烧。CS含量的增加还导致了主要燃烧过程的变化, 在CS添加比例50%时, 混合样品的主要燃烧过程开始由固定碳主导, 并且随着CS比例的进一步增大, 固定碳的主导作用增强。为综合评价CS、SS及其混合物的燃烧特性, 引入综合燃烧特性指数*S*, 计算方法如下:

$$S = (dw/dt)_{\max} \times (dw/dt)_{\text{mean}} / (T_i^2 T_f) \quad (6)$$

式中: $(dw/dt)_{\max}$ 为最大失重速率, %/°C; $(dw/dt)_{\text{mean}}$ 为平均失重速率, %/°C; T_i 为着火温度, °C, 由TG切线法求得; T_f 为燃尽温度, °C, 这里将样品失重占到总失重95%时对应的温度定义为燃尽温度。表4是由各个样品在10 °C/min的加热速率下的热重图像计算得到的燃烧特性参数。

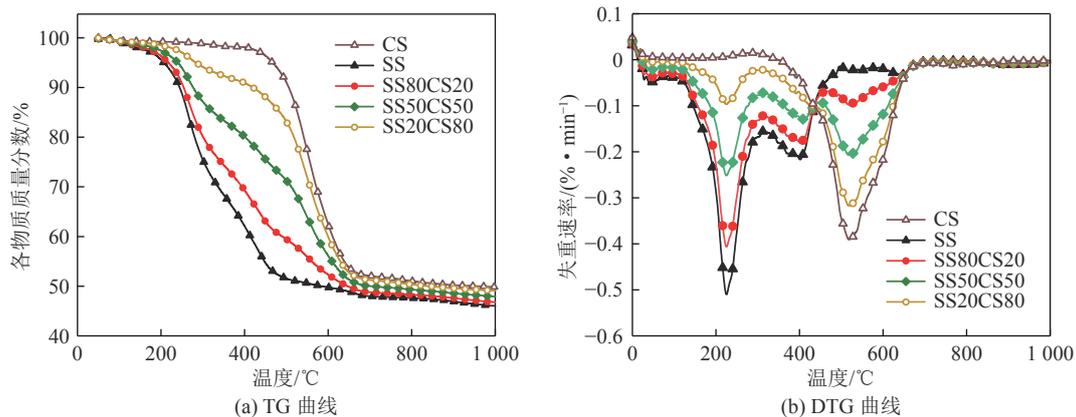


图1 SS与CS混合燃烧的TG曲线和DTG曲线

Fig.1 TG and DTG combustion curves of CS and SS

由表4可知, SS与CS的燃烧特性参数相差较大, 主要是两者的组成结构不同造成的。SS的O/C较高, 含有较多的含氧基团, 具有高反应性, 因此SS具有较低的 T_i ; CS中含有较高的灰分含量, 无机矿物

的分解延迟了反应终止, 因此CS具有较高的 T_f 。就混合物而言, 燃烧特性参数均介于两者之间。随着CS比例的增加, 低温区的最大失重速率逐渐减小, 高温区的最大失重速率逐渐增大, 燃烧的主导过程

向高温区偏移,同时CS比例的增加导致综合燃烧特性指数逐渐减小。其中,SS80CS20的 T_i 比CS单独燃烧时降低了269℃,综合燃烧特性指数是CS单独燃烧时的4.42倍,是SS单独燃烧时的85.48%,表明

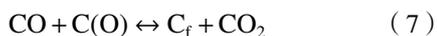
交互作用会促进两者的燃烧。这表明污泥比例的增加,不会对燃料整体的燃烧特性造成影响。在实际燃烧过程中,在不影响锅炉效率的前提下可以适度增加污泥比例。

表4 样品的燃烧特性指数
Table 4 Sample combustion characteristic index

样品	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$(da/dt)_{\max}/(\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$	$(da/dt)_{\text{mean}}/(\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$	$S/(10^{-8}\text{K}^{-3} \cdot \text{min}^{-2})$
SS	221	522	0.51/0.22	7.08	1.86
SS80CS20	225	635	0.38/0.14	9.35	1.59
SS50CS50	365	659	0.18/0.31	9.32	0.75
SS20CS80	455	668	0.06/0.33	5.96	0.40
CS	494	707	---/0.39	5.31	0.36

2.2 排放特性分析

在10℃/min的加热速率下,用TG-MS监测燃烧过程中的常见的温室效应气体(CO、CO₂、CH₄),释放曲线如图2所示。从图2a中可以看出,所有样品的释放曲线都是双峰结构,但温度区间有所差异。SS分别在304℃和391℃达到峰值;CS分别在404℃和544℃达到峰值,此外在800℃后又有CO₂的产生;混合样品的峰值温度分别在307、432、558℃左右。从低温到高温的燃烧过程中,CO₂的来源可能是依次样品本身吸附的CO₂、羧基、芳香族中一些弱键、醚键、稳定的含氧杂环和碳酸盐的分解^[13-14]。CO的排放趋势与CO₂极其相似,如图2b所示,这是由于CO₂和CO存在直接的相互转化(如式(7)所示)^[13],两者的生成是一个综合竞争的过程。图2c是CH₄气体的排放曲线,CH₄的释放温度范围很广,说明CH₄是由不同的脂肪烃演变而来。一般来说,在250~450℃CH₄的生成归因于长链烷基断裂分解,450~550℃是由于甲基等相对稳定的化学键的二次裂解,由芳香族分子的缩聚反应而来^[15]。



式中:CO为由表面氧络合物一次解析产生的游离气态一氧化碳;C(O)为表面结合的氧络合物;C_f为的表面活性位点。

在整个燃烧过程中,未能监测到CS₂和SO₃的生成,含硫气体产物(SO₂、H₂S、CH₃SH、COS)的排放曲线如图3所示。由于CS样品中的硫含量较高,主要对CS单独燃烧过程中的含硫气体释放规律进行分析。可以看出,含硫有机化合物断裂会首先产生H₂S气体,在燃烧过程中被氧化生成大量SO₂,再经过气体间的二次反应向其他含硫气体转化,和

ZHANG等^[16]的结论基本一致。从低温到高温的燃烧过程中,H₂S气体的来源依次是样品本身溶解的硫蒸气、烷基硫、芳香硫、稳定的含硫杂环以及硫酸盐的分解^[17]。由于SS中较高的挥发分含量,低沸点含硫有机物的相对含量较多,且燃烧较为迅速,未能体现出明显的含硫气体排放先后顺序。与CS不同的是,SS在>800℃时有SO₂气体的析出,是由于在碳素和矿物质的作用下,硫酸盐在此时分解析出SO₂^[18-19]。混合样品的COS排放曲线明显受到两者共同作用的影响,此外,随着CS比例的增大,混合样品的其他3种含硫气体排放趋势向CS单独燃烧时的气体排放规律靠近,当CS比例为50%时完全表现为CS的性质。

图4a—图4d分别为NO₂、NH₃、NO、HCN的排放曲线。由于SS样品中的氮含量较高,因此主要对SS的排放趋势进行分析。在燃烧过程中,含氮气体的生成NH₃>HCN>NO>NO₂,均以双峰结构存在,分别出现在挥发分的燃烧阶段(145~350℃)和固定碳的燃烧阶段(350~530℃),其中NH₃的第一个峰强度远远高于第二个峰。结果表明,样品SS中的挥发性氮主要生成了NH₃,认为本次试验中NH₃是氮氧化物的主要前驱体,这是由于中低温条件下,胺氮化合物脱氨基和脱氢生成NH₃和HCN的活化能相当,它们的生成存在竞争关系^[20],而SS中较高的CaO含量会促进样品中含氮化合物向NH₃的转化,同时对HCN向NH₃的转化也有一定的促进作用^[21]。由于CS中的CaO含量很少,CS生成的NH₃和HCN峰强度相当,NH₃的第一个峰略高于HCN可能是CS中的胺类氮含量高于腈类氮、杂环氮的含量导致的。在500~700℃间NH₃和HCN主要来源于含氮化合物的裂解^[20]。3种混合样品的含氮气体释放

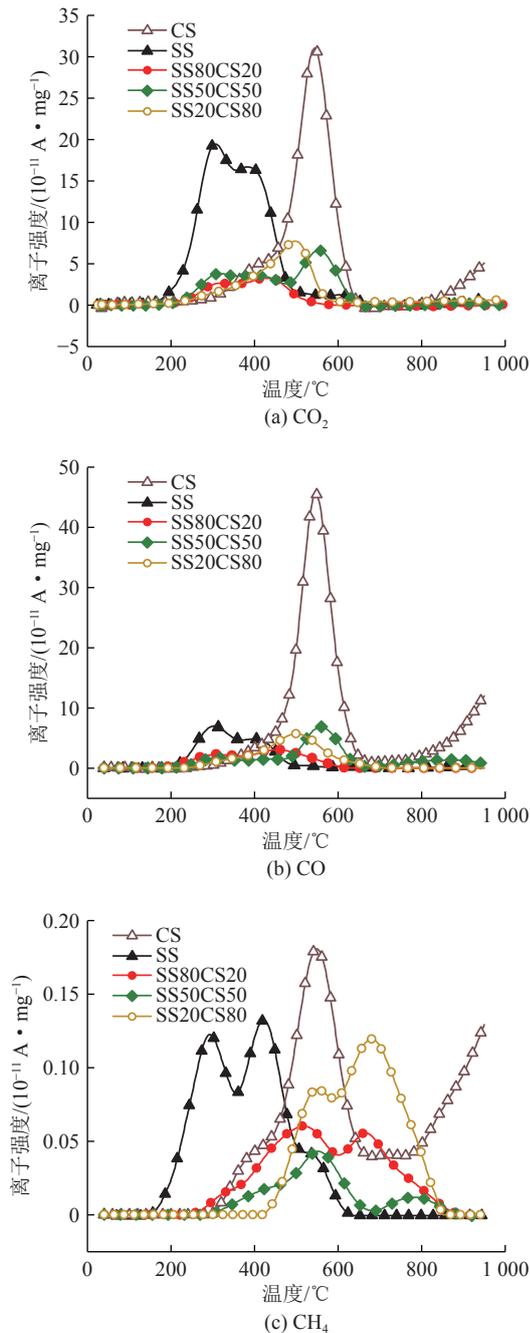


图2 SS与CS单独/混合燃烧时的温室气体析出曲线

Fig.2 Greenhouse gas release curve at SS and CS alone / mixed combustion

曲线均为两者的结合。

用积分法计算的燃烧过程中各种气体生成量见表5。从表5中可以看出,在5种样品的燃烧过程中,CO₂、CO、NH₃为主要气体,三者总和均占到所有气体总量的93%以上。就混合样品而言,CO₂、CO、SO₂、NO₂、HCN的生成量随CS含量的增加而增加,NO、NH₃的趋势则相反,还存在CH₄、CH₃SH、COS和H₂S三种气体在掺混50%时生成量最大。随着样品CS含量的增加,含硫气体总量和含氮气体总量均

呈现先增后减的趋势,且都在CS掺混最多时达到最小值,与前期根据样品本身硫、氮含量预估的趋势不符。这是由于部分硫、氮以热稳定的无机或有机物形式存在于固体产物灰中,在燃烧过程中难以释放。将SS、CS单独燃烧的生成气体总量分析发现,基本与样品中的碳、硫、氮含量趋势相符,表明在气体生成过程中,相互作用的影响较大。结果表明,当CS比例为20%时,相互作用对温室气体排放的抑制作用最强;当CS比例为80%时,相互作用对含硫气体和含氮气体的抑制作用最强。总的来说,在混合燃烧时,可以有效降低气体污染物的释放。

2.3 动力学分析

以不同掺混比的掺混样品为研究对象,通过对 $\ln(g(a)/T^2)$ 和 $1/T$ 拟合直线得到活化能 E 和指前因子 A 。为准确评价动力学,按DTG曲线峰值点将燃烧过程分为多个阶段,选用相关系数 R_2 最大的模型,计算燃烧过程中的动力学参数。计算结果见表6。从样品的失重过程中可以看出,样品燃烧的主要阶段是挥发分、生物炭、内部碳的反应,因此可以忽略由干燥和残余成分降解引起的动力学过程。

由表6可知,混合样品在第一阶段的 E 值随着CS质量分数的增加而降低,第二、三阶段的 E 值则下降,表明CS的加入抑制了挥发分的燃烧,有利于生物炭和固定碳的反应。CS单独燃烧时的质均活化能是SS单独燃烧时的1.53倍,SS20CS80样品的质均活化能比SS单独燃烧时增大了2.06%,其余混合样品均低于SS单独燃烧时的质均活化能,表明SS中的矿物质促进了CS的燃烧^[22-23],同时CS的燃烧又进一步促进了SS的燃烧化学反应,二者相互促进,提高整体的燃烧特性。对于SS燃烧,动力学过程由D4和D3控制,CS燃烧模型为F1,表明在SS燃烧的整个过程中燃烧反应都由三维扩散过程控制,在CS燃烧过程中由一维化学反应控制整个过程。与文献中分析得到的煤泥反应机理一致^[24]。随着CS比例的增加,3个混合样品的区间动力学模型分别为D3→D1→D3、D3→D1→D3和D3→D1→F1。表明两者的交互作用可以改变混燃过程中的反应机理。关于混合样品的燃烧过程,可以解释为:第一阶段,挥发分由颗粒内部向周围扩散,高浓度的挥发分抑制了氧扩散到固相表面,因此燃烧反应由三维扩散过程控制;第二阶段,挥发分物质几乎完全降解,生成的生物炭堵塞了样品的孔隙,抑制了氧向样品内部扩散,燃烧反应受到一维扩散过程的控制;第三阶段,随着生物炭的降解,孔隙结构逐渐扩大,对于

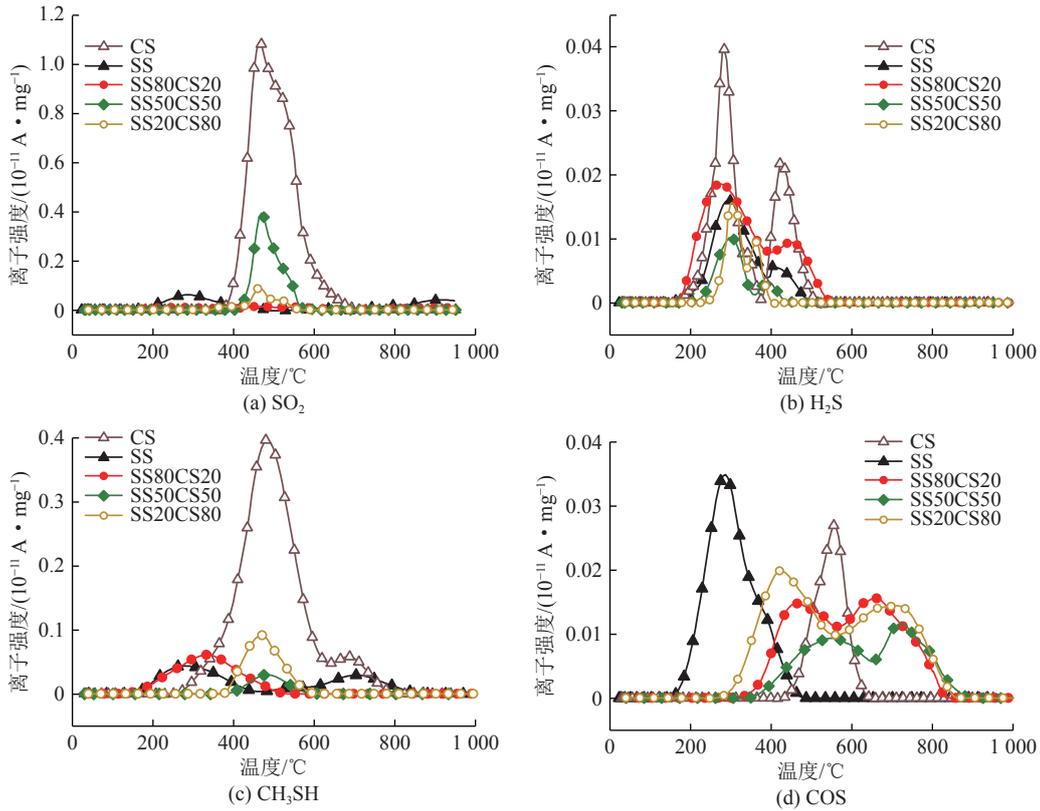


图3 SS与CS单独/混合燃烧时的含硫气体析出曲线

Fig.3 Sulfur-containing gas release curves at SS and CS alone / mixed combustion

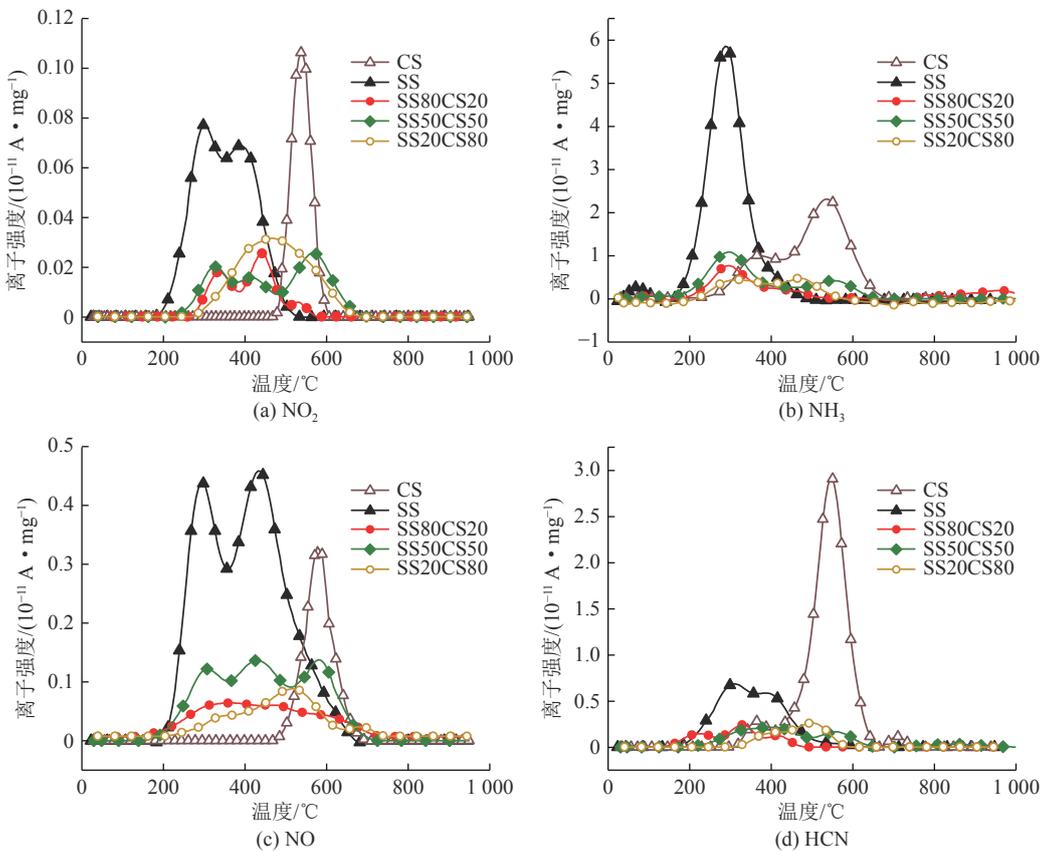


图4 SS与CS单独/混合燃烧时的含氮气体析出曲线

Fig.4 Nitrogen-containing gas release curve at SS and CS alone / mixed combustion

表5 燃烧过程中的气体生成量及偏差 D
Table 5 Gas generation amount and deviation D during combustion

样品	SS	CS	SS80CS20	SS50CS50	SS20CS80
CO ₂ 生成量/(10 ⁻¹⁰ A·mg ⁻¹)	376.544	396.697	62.853	144.255	139.226
CO生成量/(10 ⁻¹⁰ A·mg ⁻¹)	121.529	575.178	77.150	127.728	105.512
CH ₄ 生成量/(10 ⁻¹⁰ A·mg ⁻¹)	3.159	4.710	2.061	0.898	2.895
温室气体总量/(10 ⁻¹⁰ A·mg ⁻¹)	501.232	976.585	142.064	272.881	247.633
偏差 D	—	—	319.742	170.781	255.976
SO ₂ 生成量/(10 ⁻¹⁰ A·mg ⁻¹)	1.572	13.946	0.558	2.862	0.675
H ₂ S生成量/(10 ⁻¹⁰ A·mg ⁻¹)	0.215	0.402	0.371	0.094	0.110
CH ₃ SH生成量/(10 ⁻¹⁰ A·mg ⁻¹)	1.343	6.869	1.177	0.319	0.999
COS生成量/(10 ⁻¹⁰ A·mg ⁻¹)	0.481	0.242	0.514	0.342	0.645
含硫气体总量/(10 ⁻¹⁰ A·mg ⁻¹)	3.611	21.459	2.620	3.617	2.429
偏差 D	—	—	174.069	246.558	636.492
NO ₂ 生成量/(10 ⁻¹⁰ A·mg ⁻¹)	1.437	0.665	0.350	0.612	0.707
NH ₃ 生成量/(10 ⁻¹⁰ A·mg ⁻¹)	64.722	44.949	13.535	21.375	5.766
NO生成量/(10 ⁻¹⁰ A·mg ⁻¹)	11.464	2.722	2.715	4.672	2.486
HCN生成量/(10 ⁻¹⁰ A·mg ⁻¹)	13.504	30.690	3.909	6.098	3.871
含氮气体总量/(10 ⁻¹⁰ A·mg ⁻¹)	91.127	79.026	20.509	32.757	12.830
偏差 D	—	—	332.526	159.720	534.811
生成气体总量/(10 ⁻¹⁰ A·mg ⁻¹)	595.970	1 077.070	165.193	309.255	262.892
偏差 D	—	—	319.740	168.831	268.961

表6 样品的燃烧动力学参数
Table 6 Sample combustion dynamics parameters

样品	$T/^\circ\text{C}$	适用模型	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	A/min^{-1}	R^2	$E_m/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
SS	145 ~ 350	D4	62.077	2 339 517	0.983 1	51.170
	350 ~ 530	D3	32.728	3 381	0.990 1	
CS	390 ~ 690	F1	78.538	7 510 838	0.986 9	78.538
	160 ~ 345	D3	66.835	5 119 610	0.987 0	
SS80CS20	345 ~ 465	D1	16.749	297	0.996 1	42.019
	465 ~ 670	D3	22.936	237	0.985 1	
SS50CS50	160 ~ 345	D3	61.141	557 301	0.985 8	51.032
	345 ~ 465	D1	18.324	191	0.987 1	
	465 ~ 670	D3	57.877	54 020	0.987 8	
SS20CS80	160 ~ 345	D3	47.871	4 510	0.980 9	52.223
	345 ~ 465	D1	23.165	109	0.934 0	
	465 ~ 670	F1	57.757	325 329	0.991 8	

SS80CS20 和 SS50CS50 而言,前期生物炭的生成量较大,现阶段孔隙较小,因此仍由三维扩散过程来控制,对于 SS20CS80 而言,多孔结构提供了充足的氧气通道,燃烧过程由化学组分的燃烧来控制。

根据我国煤种的结渣程度最优分割准则,即采用灰熔点、碱酸比 B/A 、硅比 G 、 $m(\text{SiO}_2)/m(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 四个判别指标来预测结渣。其中,碱酸比 $B/A=[m(\text{Ca})+m(\text{Fe}_2\text{O}_3)+m(\text{Na}_2\text{O})+m(\text{K}_2\text{O})]/[m(\text{SiO}_2)+m(\text{Al}_2\text{O}_3)+$

$m(\text{TiO}_2)$], 硅比 $G=[m(\text{SiO}_2)\times 100]/[m(\text{SiO}_2+m(\text{Fe}_2\text{O}_3)+m(\text{CaO})+m(\text{MgO}))]$, 判别标准及判别结果见表7。由表7

可知, 本研究中采用样品的结渣程度都较为严重。在一定程度上, 添加CS可以缓解炉内的结渣。

表7 结渣程度预测
Table 7 Slag level prediction

样品	灰熔点 $T_2/^\circ\text{C}$	碱酸比 B/A	硅比 G	$m(\text{SiO}_2)/m(\text{Al}_2\text{O}_3)$	结渣程度
SS	1 150	1.653	33.11	3.16	严重
CS	1 378	0.226	75.05	1.64	中等
SS80CS20	1 155	1.087	41.15	2.38	严重
SS50CS50	1 170	0.619	53.53	1.93	严重
SS20CS80	1 201	0.350	66.31	1.72	中等
	>1 390	<0.206	>78.8	<1.87	轻微
判别指标 ^[25]	1 390 ~ 1 260	0.206 ~ 0.4	78.8 ~ 66.1	1.87 ~ 2.65	中等
	<1 260	>0.4	<66.1	>2.65	严重

3 结 论

1) 混合样品的燃烧特性均在两者之间, 在混燃过程中, SS与CS相互促进, 提高整体的燃烧特性, 其中混合样品SS80CS20的燃烧特性最优。这表明污泥比例的增加, 不会对燃料整体的燃烧特性造成影响。

2) 相互作用对混合样品的气体生成有较大的抑制作用。当CS掺混20%时对温室气体的抑制效果最好, 偏差为319.742%; 当CS掺混80%时对含硫气体和含氮气体的抑制效果最好, 偏差分别为636.492%和534.811%。

3) SS和CS的质均活化能 E_m 分别为51.170 kJ/mol和78.538 kJ/mol, 混燃时SS可以降低混合样品的质均活化能, 协同作用使得混合样品的实际质均活化能低于计算值。

4) 相互作用会改变燃烧过程中的反应机理。SS单独燃烧过程中由三维扩散过程(D3→D4)主导, CS单独燃烧过程由一级化学反应(F1)控制, 混合样品中前两个阶段的动力学模型一致(D3→D1), 在第三阶段SS80CS20和SS50CS50由三维扩散过程主导(D3→D1→D3), 而SS20CS80由一级化学反应主导(D3→D1→F1)。

参考文献(References):

[1] 印献栋. 污泥处理方法与资源化利用[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(7): 91-93.
YIN Xiandong. Research on sludge treatment method and resource utilization[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020, 38(7): 91-93.

[2] 贺 凯, 张玉龙, 时剑文, 等. 煤低温氧化过程中元素转化行为的

动力学分析[J]. 煤炭学报, 2016, 41(6): 1460-1466.

HE Kai, ZHANG Yulong, SHI Jianwen, *et al.* Kinetic analysis of element evolution during low-temperature oxidation of coal[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(6): 1460-1466.

[3] 叶 聪, 邢献军, 张学飞, 等. 城市污泥与稻壳混燃燃烧特性与动力学[J]. 过程工程学报, 2020(3): 362-370.

YE Cong, XING Xianjun, ZHANG Xuefei, *et al.* Combustion characteristics and kinetics of municipal sludge and rice husk hydrochar[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2020(3): 362-370.

[4] 陈繁荣, 王元哲, 程 帆, 等. 神木煤与生活污泥共热解特性及动力学分析[J]. 煤化工, 2019, 47(4): 55-60.

CHEN Fanrong, WANG Yuanzhe, CHENG Fan, *et al.* Co-pyrolysis characteristics and dynamics analysis of shenmu coal and sewage sludge[J]. Coal Chemical Industry, 2019, 47(4): 55-60.

[5] 阮 敏, 曾志豪, 祖丽胡玛尔·塔依尔, 等. 市政污泥与石下江褐煤混合燃烧动力学及协同特性研究[J]. 煤炭转化, 2021, 44(1): 43-50.

RUAN Min, ZENG Zhihao, TAYIER Zulihumaer, *et al.* Co-combustion kinetics and synergistic characteristics of sewage sludge and Shixiajiang lignite[J]. Coal Conversion, 2021, 44(1): 43-50.

[6] WANG T, CHEN Y C, LI J P, *et al.* Co-pyrolysis behavior of sewage sludge and rice husk by TG-MS and residue analysis[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 250: 119557.

[7] DUAN F, ZHANG L, HUANG Y. Sulfur release and migration characteristic of sewage sludge combustion under the effect of organic calcium compound addition[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(5): 5525-5532.

[8] ZHOU P, XIONG S, ZHANG Y, *et al.* Study on the nitrogen transformation during the primary pyrolysis of sewage sludge by Py-GC/MS and Py-FTIR[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(29): 18181-18188.

[9] 杨方亮. 煤炭资源综合利用发电现状分析与前景探讨[J]. 中国煤炭, 2020, 46(10): 67-74.

YANG Fangliang. Current situation analysis and prospect discus-

- sion on comprehensive utilization of coal reG sources for power generation[J]. *China Coal*, 2020, 46(10): 67–74.
- [10] 严伟, 何绪庆. 污泥-煤泥混合水煤浆在循环流化床内焚烧的实验研究[C]//2014全国染整可持续发展技术交流会论文集. 北京: 中国纺织工程学会, 2014: 169–176.
- YAN Wei, HE Xuqing. Experimental study on incineration of sludge - mixed water cry coal slide in circulating fluidized bed [C]// 2014 National Dyeing and Fix Sustainable Development Technical Exchange Conference. Beijing: China Textile Engineering Society, 2014: 169–176.
- [11] WANG T, FU T, CHEN K, *et al.* Co-combustion behavior of dyeing sludge and rice husk by using TG-MS: Thermal conversion, gas evolution, and kinetic analyses[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 311: 123527.
- [12] 孟涛, 邢小林, 陈传恒, 等. 污泥-烟煤混合燃料燃烧特性与动力学研究[J]. *热力发电*, 2021, 50(5): 87–93.
- MENG Tao, XING Xiaolin, CHEN Chuanheng, *et al.* Study on co-combustion characteristics and kinetics of mixing fuel of sludge and coal[J]. *Thermal Power Generation*, 2021, 50(5): 87–93.
- [13] LUO L, LIU J X, ZHANG H, *et al.* TG-MS-FTIR study on pyrolysis behavior of superfine pulverized coal[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 128: 64–74.
- [14] 吴亚男. 污泥含碳官能团模型化合物的构建及其热解机理研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2018.
- WU Yanan. Construction of carbon-containing functional groups model compound of sewage sludge and study on its pyrolysis mechanism [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2018.
- [15] WANG M, LI Z, HUANG W, *et al.* Coal pyrolysis characteristics by TG-MS and its late gas generation potential[J]. *Fuel*, 2015, 156(15): 243–253.
- [16] ZHANG H, GONG Z, LIU L, *et al.* Study on the migration characteristics of sulfur and nitrogen during combustion of oil sludge with CaO additive[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(5): 6124–6135.
- [17] 李佳佳, 金权, 李梅. 宁东鸳鸯湖矿区高硫煤热解硫的迁移规律[J]. *煤炭转化*, 2018, 41(5): 12–18.
- LI Jiajia, JIN Quan, LI Mei, *et al.* Sulfur transformation during pyrolysis of high-sulfur Ningdong Yuanyanghu coal[J]. *Coal Conversion*, 2018, 41(5): 12–18.
- [18] 赵亮. 石墨热分解CaSO₄反应机理研究[J]. *洁净煤技术*, 2020, 26(6): 168–174.
- ZHAO Liang. Study on the reaction mechanism of thermal decomposition reaction of CaSO₄ and graphite[J]. *Clean Coal Technology*, 2020, 26(6): 168–174.
- [19] 刘豪, 邱建荣, 徐朝芬, 等. 煤灰氧化物与钙基固硫产物的高温多相反应机理[J]. *中国电机工程学报*, 2007, 27(32): 29–34.
- LIU Hao, QIU Jianrong, XU Zhaofen, *et al.* Heterogeneous reactions mechanism of oxides in coal ash and calcium-based desulfurization residues at high temperature[J]. *Proceedings of the Csee*, 2007, 27(32): 29–34.
- [20] ZHANG J, TIAN Y, CUI Y N, *et al.* Key intermediates in nitrogen transformation during microwave pyrolysis of sewage sludge: A protein model compound study[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 132: 57–63.
- [21] LIU H, ZHANG Q, HU H, *et al.* Catalytic role of conditioner CaO in nitrogen transformation during sewage sludge pyrolysis[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2015, 35(3): 2759–2766.
- [22] 洪晨, 王志强, 邢奕, 等. 添加剂对煤粉-污泥混合燃烧特性的影响及动力学[J]. *煤炭学报*, 2016, 41(11): 2853–2859.
- HONG Chen, WANG Zhiqiang, XING Yi, *et al.* Effects of different additives on co-combustion of pulverized coal-sludge and kinetic analysis[J]. *Journal of China Coal Society*, 2016, 41(11): 2853–2859.
- [23] 魏砾宏, 齐弟, 李润东, 等. 碱金属对煤燃烧特性的影响及动力学分析[J]. *煤炭学报*, 2010, 35(10): 1706–1711.
- WEI Lihong, QI Di, LI Rundong, *et al.* Effects of alkali metal on combustion of pulverized coal and kinetic analysis[J]. *Journal of China Coal Society*, 2010, 35(10): 1706–1711.
- [24] 吕帅, 吕国钧, 蒋旭光, 等. 印尼褐煤湿煤末(煤泥)热解和燃烧特性及动力学分析[J]. *煤炭学报*, 2014, 39(3): 554–561.
- LYU Shuai, LYU Guojun, JIANG Xuguang, *et al.* Pyrolysis / combustion characteristics and kinetic analysis of Indonesia lignite sludge[J]. *Journal of China Coal Society*, 2014, 39(3): 554–561.
- [25] 王丹. 煤与污泥的混燃特性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011.
- WANG Dan. Investigation on the co-combustion characteristics of sludge and coal [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2018.