

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. DOI:10.19726/j.cnki.ebcc.202101006.  
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. DOI:10.19726/j.cnki.ebcc.202101006.

# 市政污泥与石下江褐煤混合燃烧动力学及协同特性研究\*

阮 敏<sup>1</sup> 曾志豪<sup>1</sup> 祖丽胡玛尔·塔依尔<sup>1</sup> 孙宇桐<sup>1</sup> 吴希锴<sup>1</sup>  
徐慧芳<sup>1</sup> 张 巍<sup>1</sup> 陈冬林<sup>1</sup> 鄢晓忠<sup>1</sup> 黄 兢<sup>2</sup>

(1.长沙理工大学能源与动力工程学院,410114 长沙;2.湖南省林业科学院  
木本油料资源利用国家重点实验室,410004 长沙)

**摘 要** 采用综合热分析仪对长沙市某污水处理厂污泥和石下江煤及两者混合物的燃烧特性参数进行了研究,并通过扫描电镜和 X 射线荧光光谱仪对两者灰渣进行了表征。结果表明:石下江褐煤的固定碳含量较高,污泥的挥发分含量较高;灰渣表面结构差异较大,混合样的灰分颗粒没有发生熔融现象;当混合样品中污泥的质量分数低于 30% 时,混合样品的燃烧特性与煤粉的燃烧特性类似;10 °C/min 升温速率下,当污泥的质量分数由 10% 增加到 90% 时,样品的着火温度由 383.47 °C 降低至 186.93 °C,燃尽温度由 637.46 °C 降低至 558.98 °C,燃烧特性得到改善。采用 Coats-Redfern 法拟合燃烧过程并计算活化能,发现混合样品的平均活化能并非随污泥质量分数的增加而递减,在高温区间混合样品的活化能显著降低,佐证了燃烧特征参数的变化,污泥与石下江褐煤表现出正协同关系。

**关键词** 市政污泥,石下江煤,混合燃烧,协同特性,Coats-Redfern 法

**中图分类号** TQ530.2

**DOI:**10.19726/j.cnki.ebcc.202101006

## 0 引 言

随着城市污水处理量的大幅提升,我国市政污泥产生量在 2017 年已达到 3 000 万 t<sup>[1]</sup>。污泥中含重金属、致病菌、寄生虫和其他有毒有害物质等,不可直接排放<sup>[2-6]</sup>。常用的污泥处理处置方法有卫生填埋、直接农用和焚烧<sup>[7-8]</sup>。卫生填埋因占用土地资源而不可持续<sup>[9]</sup>,直接农用存在重金属污染等隐患<sup>[10-11]</sup>;焚烧法虽然可最大限度缩小污泥体积、有效杀灭病原体、减少污泥中有毒有害物质的释放<sup>[5,12-13]</sup>,但污泥单独焚烧成本高,且污泥高水分、高灰分和低热值等特点影响其燃烧的稳定。因

此,通常将污泥与其他燃料混合燃烧以充分发挥其优势<sup>[14-16]</sup>。

煤炭是我国战略性能源,储量以褐煤等低质煤储量为主。循环流化床锅炉因具有燃料适应性广、低负荷稳定燃烧和低污染物排放等特点,广泛用于低质煤及生物质的燃烧。现有研究多以草本、木本或水生植物等生物质与低质煤进行掺烧<sup>[17-21]</sup>,但其碱金属含量较高、灰熔点低,存在锅炉受热面腐蚀加剧的隐患,在影响运行的稳定性和经济性的同时,能量密度低、产量变化大而不利于规模应用<sup>[22-23]</sup>。而污泥因具有高挥发分、低着火点和低碱金属含量等优势可改善低质煤初期的燃烧行为,其较高的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可抑制褐煤后期固定碳石墨化,提升褐煤的

\* 国家自然科学基金青年项目(51808216,51608052)、湖南省自然科学基金青年项目(2019JJ50665)、“可再生能源电力技术”湖南省重点实验室开放基金项目(2014ZNDL004)和“能源高效清洁利用”湖南省高校重点实验室开放基金项目(2013NGQ008,2017NGQ006)。

第一作者:阮 敏,博士、讲师,E-mail:maggie\_rm@163.com;通信作者:黄 兢,博士、副研究员,E-mail:gavinjh@163.com

收稿日期:2020-07-17;修回日期:2020-09-28

燃尽性能<sup>[24]</sup>,污泥灰分还可诱导硫的氧化物转化为硫酸盐,具有促进脱硫的作用,从而减少脱硫剂的使用<sup>[25]</sup>。

在污泥与煤混燃的研究中多以优质动力煤促进污泥燃烧为主<sup>[26-30]</sup>,鲜有关关注污泥与低质煤的协同作用,以及两种燃料组分是如何相互影响其燃烧特性的问题。本研究将5种质量比的市政污泥与石下江褐煤掺混燃烧,用非等温热重法考察混合物的着火和燃尽温度,获得3种燃烧参数,并利用 Coats-Redfern 法计算样品的活化能,探讨污泥与石下江褐煤混燃过程中的协同作用,为市政污泥处理处置提供参考途径,并为低质煤在循环流化床锅炉掺烧提供理论参考。

## 1 实验部分

### 1.1 材料采集及制备

实验所采用的市政污泥样品(以下简称污泥)取自长沙市某污水处理厂,石下江煤采自湖南邵阳市石下江某煤矿。分别将污泥与石下江煤样品置于鼓风干燥箱内,于105℃下干燥5h至恒重,待样品冷却后装入自封袋、贴好标签备用。再分别将干燥后的污泥和石下江煤研磨,筛选出粒径介于74 μm~104 μm的样品,并将两样品按5种不同的质量比进行混合,即污泥与煤的质量比分别为1:9,3:7,5:5,7:3和9:1,其样品编号分别为S1C9,S3C7,S5C5,S7C3和S9C1。

### 1.2 实验方法

采用HCT-2型综合热分析仪,在10℃/min,20℃/min和30℃/min三个升温速率下获取样品的TG-DTG曲线,每组样品质量为(10±0.1)mg,反应在30℃~100℃进行,配气为空气。采用Coats-Redfern法对燃烧过程进行动力学分析,获得动力学参数。采用5E-MAC III型工业分析仪对样品进行工业分析的同时获取灰渣,并由HITACHI TM-3000扫描电子显微镜对样品灰渣进行形貌检测,灰渣中的氧化物成分由岛津EDX-Plus仪检测。

表2 污泥与石下江煤燃烧后灰分的氧化物分析

Table 2 Oxide content of sludge ash and Shixiajiang lignite ash

Sample	Oxide content w/%									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>
Sludge ash	40.97	24.44	12.03	9.42	5.19	3.15	2.66	1.04	0.05	—
Shixiajiang lignite ash	54.46	31.76	—	3.32	3.55	4.32	0.63	1.46	0.13	0.08

## 2 结果与讨论

### 2.1 工业分析

污泥和石下江煤的工业分析结果见表1。由表1可以看出,污泥的空气干燥基挥发分含量为53.34%,固定碳含量为4.14%,其干燥无灰基挥发分含量为92.80%, $w(V_{daf})/w(FC_{daf})$ 为12.89,表明在污泥燃烧过程中挥发分的析出燃烧占据主导地位,这与污泥较低的着火温度和燃尽温度是一致的。石下江煤粉的空气干燥基挥发分含量为33.14%,固定碳含量为46.47%,干燥无灰基挥发分含量为41.63%, $w(V_{daf})/w(FC_{daf})$ 为0.74,说明在石下江煤粉燃烧过程中固定碳的燃烧占相对主导地位。实验测得石下江煤的高位发热量为25.95 MJ/kg,石下江煤是典型煤化程度较低的褐煤。工业分析结果表明,通过掺烧石下江褐煤煤粉提高污泥燃烧特性是可行的。

表1 污泥与石下江煤的工业分析

Table 1 Proximate analysis of sludge and Shixiajiang lignite

Sample	Proximate analysis(ad) w/%					
	M <sub>ad</sub>	A <sub>ad</sub>	V <sub>ad</sub>	FC <sub>ad</sub>	FC <sub>daf</sub>	V <sub>daf</sub>
Sludge	7.33	35.19	53.34	4.14	7.20	92.80
Shixiajiang lignite	2.70	17.69	33.14	46.47	56.37	41.63

### 2.2 污泥与石下江煤的灰分氧化物分析

一般而言,煤灰成分主要以SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为主,煤灰中的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量是决定灰熔融温度的主要因素(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量越高,灰熔融温度越高),而煤灰熔融温度直接关系到煤作为动力原料时的燃烧性能。石下江煤和污泥燃烧后的灰分氧化物含量见表2。由表2可以看出,石下江煤灰的SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量约为85%,其中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量为31.76%,说明石下江煤灰的熔融温度较高;污泥灰分中SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量约占65%,其中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量占24.44%,说明污泥灰分的熔融温度较高,与石下江煤掺烧时可更有利于煤组分的完全燃烧。同时污泥灰中含有较高的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,参与混合燃烧时铁元素的存在可抑制混合样中固定碳的石墨化转变,从而提高混合燃烧效率<sup>[24]</sup>。

### 2.3 污泥和石下江煤燃烧后灰分的扫描电子显微镜分析

污泥和石下江煤燃烧后灰分的表面形貌可通过 SEM 检测进行对比(见图 1)。由图 1a 可以看出,污泥灰渣形状不规则,单个灰渣结构较为完整,呈现颗粒状,与污泥颗粒燃烧前形态相似。污泥灰渣表面粗糙,有较多突起,层次较为丰富,但表面孔洞较少,几乎观察不到明显的孔径结构,不利于氧气扩散入

颗粒内部,从而不利于颗粒内部挥发分、固定碳的析出和燃烧。由图 1g 可以看出,石下江煤灰分中小颗粒灰较多,且灰表面呈现出较明显的层状断面结构,残留着石下江煤的矿物结构特征。石下江煤灰渣表面呈现密集分布着深入颗粒内部的多孔状结构,大量的蜂窝状结构说明在燃烧中煤粉颗粒中可燃成分均匀热解析出、燃烧,此表面结构有利于后期燃烧过程的进行,这与石下江煤具有较高的固定碳含量有关。图 1b~图 1f 是混合样品燃烧后灰分的 SEM

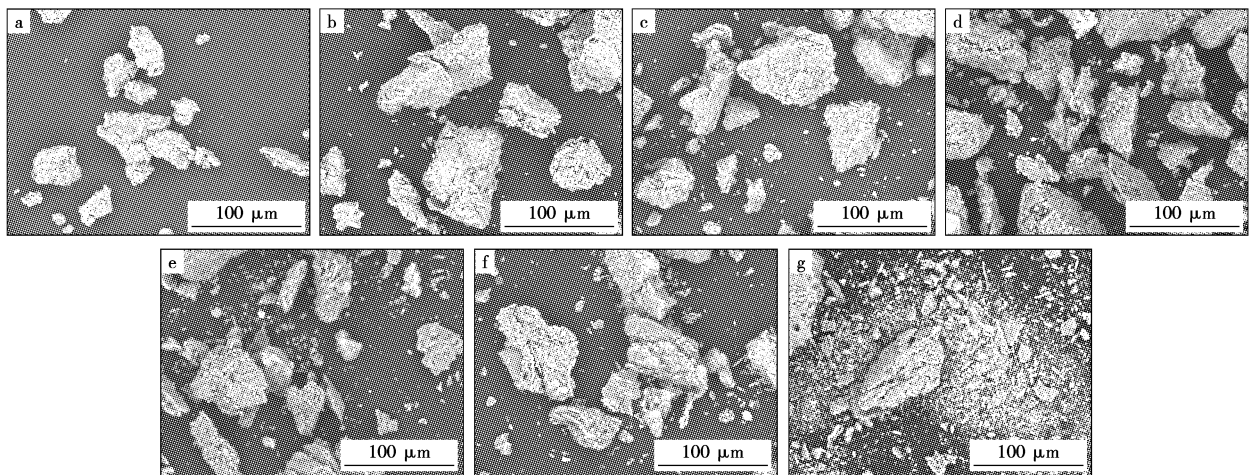


图 1 污泥灰分和石下江煤灰分及混合样灰分的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photographs of the ash of sludge, Shixiajiang lignite and their blends

a—Sludge ash; b—S9C1 ash; c—S7C3 ash; d—S5C5 ash; e—S3C7 ash; f—S1C9 ash; g—Shixiajiang lignite ash

照片,可以看出,5 种混合样品的灰分颗粒分布均匀,形状均较为完整,表面轮廓分明,说明混合样品在燃烧时没有发生灰分颗粒相互熔融的现象。

### 2.4 污泥和石下江煤混合燃烧特性分析

图 2 所示为污泥和石下江煤样品在  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温速率下单独燃烧的 TG-DTG 曲线。通过对比可以看到,污泥的热重曲线有三个明显的失重峰,石下江煤的热重曲线仅有一个明显的失重峰。如图 2a 所示,污泥 DTG 曲线第一个峰对应水分的析出,表明污泥中存在较多的结合水,这与污泥有机质中亲水基团较多有关。污泥中存在的大量短链有机物的析出燃烧形成 DTG 曲线失重主峰,失重速率最大为  $2.66\%/ \text{min}$ ,对应的温度  $\theta_{\text{max}}$  为  $275.62\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。温度的进一步升高,使得半纤维素、纤维素等开始分解燃烧形成次挥发峰,两个峰占据  $55.22\%$  的质量损失。由于污泥中固定碳含量较小,固定碳燃烧的峰不明显,与次挥发峰融合,这与文献中报道的结果相类似<sup>[27]</sup>。

如图 2b 所示,石下江煤的 DTG 曲线在  $\theta_{\text{max}}$  为

$500.32\text{ }^{\circ}\text{C}$  附近有带有肩峰的失重峰,失重速率最大为  $3.91\%/ \text{min}$ 。此失重峰对应为挥发分的析出燃烧,肩峰对应固定碳的燃烧,呈现出典型的褐煤燃烧特性曲线。该峰的出现可归结为,石下江煤的着火温度( $408.11\text{ }^{\circ}\text{C}$ )较高,接近固定碳的燃烧温度,其挥发分含量较高(见表 1),在挥发分结束燃烧之前,温度已经达到固定碳的燃烧温度,因而固定碳没有明显的失重峰,故该单峰是挥发分释放燃烧和固定碳燃烧的综合行为所致。污泥最大失重速率  $2.66\%/ \text{min}$  低于石下江煤的最大失重速率  $3.91\%/ \text{min}$ ,但对应的  $\theta_{\text{max}}$  较低,石下江煤的 TG 曲线终值为  $20.09\%$ ,显著高于其工业分析中所测的  $17.69\%$  的灰分含量,说明石下江煤粉需要在高温区间保持较长时间才能燃尽。

图 3 所示为  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温速率下污泥和石下江煤的混合样品的 TG-DTG 曲线。由图 3 可以看出,混合样品的 TG 曲线大部分位于污泥和石下江煤单独燃烧的 TG 曲线之间。S3C7 样品和 S1C9 样品的失重率大于或接近纯煤粉的失重率,说明掺入少量污泥有利于石下江煤粉的燃尽。同时由图 3b

可以看出,混合样品前期挥发分析出和燃烧强度随煤粉的质量分数增加而逐渐下降,但固定碳的析出和燃烧速率随煤粉的质量分数增加而增加。随着污泥质量分数的增加,样品的 TG 曲线逐渐开始上移,失重量不断减少,这与污泥灰分较高,导致混合样灰分含量增加是一致的。当石下江煤粉的质量分数大于 50% 时,样品的燃烧过程趋近于煤粉单独燃烧过程,石下江煤粉在整个温度区间占主导地位;而当石下江煤粉的质量分数小于 50% 时,DTG 曲线出现四个失重峰,说明在该掺混比范围内污泥对混合样品的燃烧特性影响占主导作用。

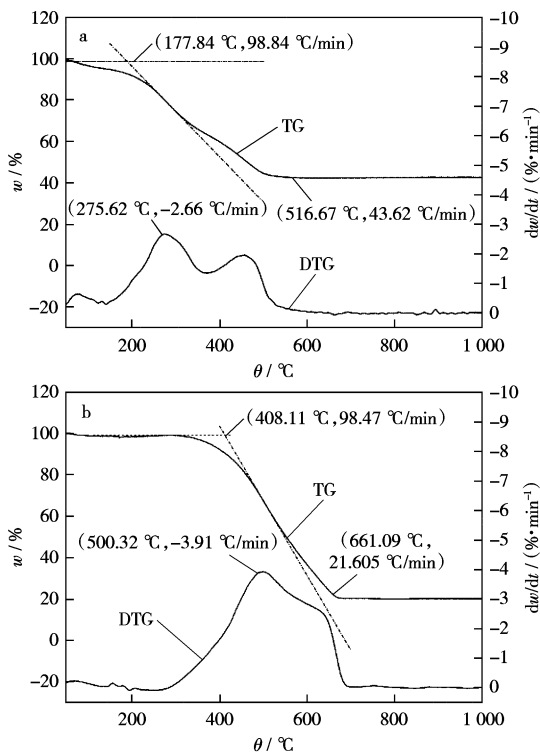


图 2 10 °C/min 升温速率下污泥和石下江煤的 TG-DTG 曲线

Fig. 2 TG-DTG curves of sludge and Shixiajiang lignite at heating rate of 10 °C/min  
a—Sludge; b—Shixiajiang lignite

混合样品的 DTG 曲线在 380 °C 附近较为接近,样品燃烧存在污泥组分和石下江煤组分分别主导的燃烧区间。380 °C 是纯污泥样品的 DTG 曲线主次挥发分峰之间的峰谷位于的温度,也是纯煤粉 DTG 曲线上升较为明显的温度。不同样品 DTG 曲线在 380 °C 两侧存在明显差异,当煤粉在混合物中的质量分数大于 50% 时,DTG 曲线在 380 °C 左侧无失重峰,失重峰位于其右侧,表明煤粉组分着火燃烧主导了混合样品的燃烧过程。反之,样品的 DTG 曲线在 380 °C 左侧出现失重峰,且与纯污泥样品的峰

型类似,表明污泥组分主导了样品前期燃烧过程,而后期则体现出煤粉的燃烧特性,因而在污泥中掺烧石下江煤粉改善煤粉的燃烧特性是可行的。

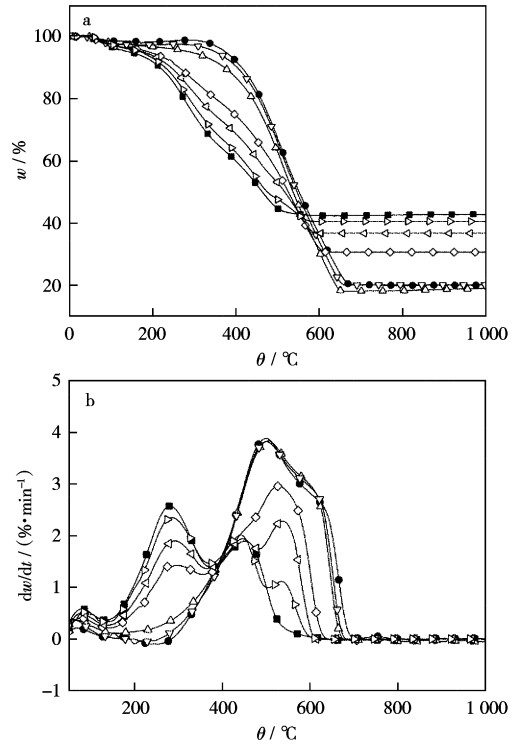


图 3 10 °C/min 升温速率下单一及混合样的 TG-DTG 曲线

Fig. 3 TG-DTG curves of samples at 10 °C/min heating rate  
a—TG; b—DTG

■—Sludge; ●—Shixiajiang lignite; △—S1C9; ▽—S3C7;  
◇—S5C5; ◁—S7C3; ▷—S9C1

## 2.5 燃烧指数评价分析

由样品的热重曲线,通过文献中的方法确定着火温度  $\theta_i$  和燃尽温度  $\theta_h$ ,使用最大燃烧速率  $R_{max}$ 、最大燃烧速率对应的温度  $\theta_{max}$ 、可燃性指数  $C_b$ 、稳燃性指数  $G$  和综合燃烧特性指数  $S$  作为燃烧特性指标进行综合评价<sup>[6,18]</sup>。

$$C_b = (dm/dt)_{max} / \theta_i^2 \quad (1)$$

$$G = (dm/dt)_{max} / (\theta_i \theta_h) \quad (2)$$

$$S = \frac{(dm/dt)_{max} \times (dm/dt)_{mean}}{\theta_i^2 \theta_h} \quad (3)$$

$$(dm/dt)_{mean} = \frac{\beta(m_0 - m_\infty)}{\theta_h - \theta_i} \quad (4)$$

式中:  $(dm/dt)_{max}$  为最大燃烧速率, mg/min;  $(dm/dt)_{mean}$  为平均燃烧速率, mg/min。

样品的燃烧特性参数见表 3。由表 3 可以看出,污泥和石下江煤在三个升温速率下,污泥的可燃

性指数均高于石下江煤的可燃烧指数,说明污泥比石下江煤粉更易于燃烧,这与其含有较高的挥发分有关。但由于污泥燃烧区间较宽,燃烧过程中存在

多个失重峰值现象,稳燃性指数高于石下江煤的稳燃性指数,但综合燃烧特性指数低于石下江煤的综合燃烧特性指数。

表 3 不同升温速率下样品的燃烧特性参数

Table 3 Combustion performance parameters of samples at different heating rates

Sample	$\beta/$ ( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$\theta_i/$ $^{\circ}\text{C}$	$\theta_h/$ $^{\circ}\text{C}$	$R_{\max}/$ ( $\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$\theta_{\max}/$ $^{\circ}\text{C}$	$C_b \times 10^{-6}/$ ( $\text{mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-2}$ )	$G \times 10^{-6}/$ ( $\text{mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-2}$ )	$S \times 10^{-9}/$ ( $\text{mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-3}$ )
Sludge	10	177.84	516.67	0.27	274.89	8.41	3.06	1.23
	20	182.57	570.45	0.48	284.74	14.34	4.59	1.85
	30	211.01	614.23	0.90	292.87	20.15	6.92	1.67
Shixiajiang lignite	10	408.12	661.10	0.41	500.32	2.44	1.55	1.37
	20	380.81	778.39	0.55	511.44	3.81	1.87	2.02
	30	378.04	978.20	0.62	516.82	4.32	1.67	1.68
S1C9	10	383.47	637.46	0.39	501.91	2.67	1.63	1.22
	20	388.53	731.70	0.50	516.50	3.30	1.75	1.58
	30	375.83	979.37	0.59	527.89	4.14	1.59	1.38
S3C7	10	404.61	646.87	0.39	500.94	2.39	1.49	1.22
	20	383.65	816.59	0.51	517.69	3.46	1.63	2.38
	30	400.58	1017.27	0.59	533.35	3.67	1.45	5.42
S5C5	10	325.55	599.70	0.30	520.57	2.87	1.56	1.19
	20	264.79	701.01	0.37	489.73	5.23	1.98	5.07
	30	191.56	801.96	0.48	298.36	13.03	3.11	10.49
S7C3	10	265.92	578.01	0.24	537.48	3.37	1.55	1.98
	20	187.69	653.13	0.42	286.40	11.92	3.43	8.45
	30	182.26	723.46	0.66	293.81	19.99	5.09	13.35
S9C1	10	186.93	558.98	0.24	280.88	6.95	2.33	3.02
	20	175.97	599.94	0.53	284.60	17.21	5.05	7.65
	30	196.55	640.29	0.82	292.10	21.30	6.54	14.68

从污泥与石下江煤的混合燃烧结果来看,在 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率下,混合样品的着火温度  $\theta_i$  随污泥质量分数的增大由 383.47  $^{\circ}\text{C}$  下降到 186.93  $^{\circ}\text{C}$ , 燃尽温度  $\theta_h$  由 637.46  $^{\circ}\text{C}$  下降到 558.98  $^{\circ}\text{C}$ , 说明污泥的掺入有利于混合样品挥发分的着火和燃尽过程,且混合样品的  $C_b$  值除 S3C7 组外均优于石下江煤的  $C_b$  值( $2.44 \times 10^{-6} \text{ mg}/(\text{min} \cdot ^{\circ}\text{C}^2)$ ),表明掺入污泥后燃烧前期反应强度得到增加。稳燃性指数  $G$  可评价混合样品燃烧过程的稳定性,混合样品除 S3C7 和 S7C3 组外  $G$  指数均比石下江煤的  $G$  指数( $1.55 \times 10^{-6} \text{ mg}/(\text{min} \cdot ^{\circ}\text{C}^2)$ )高,燃烧的稳定性得到增强。从综合燃烧特性指数上看,混合样品随掺混比的变化相对较小,在污泥质量分数低于 50% 时,与 DTG 曲线变化趋势一致。而当污泥质量分数大于 50% 时,其综合燃烧特性指数明显增加,说明煤粉中掺入污泥可以缩短燃尽时间,燃烧更充分,可改善煤粉的燃烧特性。从燃烧角度考虑,石下江煤粉中掺烧污泥是可行的,在工程应用中需根据实际情况寻找合适的掺混比例。而在 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温速率下,S5C5,S7C3 和 S9C1 的着火温度  $\theta_i$  和燃尽温度  $\theta_h$  降低,可燃性指数  $C_b$ 、稳燃性指数  $G$  和综合

燃烧特性指数  $S$  均比石下江煤粉的相应指数高,故适当提高升温速率,有利于两者的掺烧。但在 30  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温速率下,石下江煤粉及混合样品的燃尽温度  $\theta_h$  明显升高。

## 2.6 燃烧动力学分析

燃料的燃烧行为可以认为是一系列挥发分释放、燃烧的复合行为。采用 Coats-Redfern 动力学方程进行分析,假设反应符合简单动力学方程。方程(5)~方程(12)如下<sup>[13,26,28]</sup>:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} k f(\alpha) \quad (5)$$

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad (6)$$

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_i} \quad (7)$$

由 Arrhenius 公式可得:

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (8)$$

将式(6)和式(8)带入到式(5)中,得到式(9):

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = A e^{-\frac{E}{RT}} (1-\alpha)^n \quad (9)$$

式中: $\tau$  为反应时间, min;  $\alpha$  为反应转化率, %;  $m_0$  为

样品的初始质量, mg;  $m_t$  为反应结束时样品的质量, mg;  $m_\tau$  为样品在  $\tau$  时刻的质量, mg;  $k$  为速率常数;  $n$  为反应级数;  $E$  为活化能, kJ/mol;  $A$  为指前因子,  $\text{min}^{-1}$ ;  $R$  为理想气体常数,  $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $T$  为反应温度, K。

定义升温速率为:

$$\beta = \frac{dT}{d\tau} \quad (10)$$

将式(10)代入式(9)可得式(11):

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} (1-\alpha)^n \quad (11)$$

将式(11)两边同时积分, 并将  $n$  取 1, 整理后得到式(12):

$$\ln \left[ \frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[ \frac{AR}{\beta E} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (12)$$

令  $b = \ln \left[ \frac{AR}{\beta E} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) \right]$ , 由于大部分活化能的数值较大, 对一般范围的反应温区而言  $b$  为常数, 再次整理式(12)可得<sup>[28]</sup>:

$$\ln \left[ \frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (13)$$

令  $a = -\frac{E}{R}$ ,  $x = \frac{1}{T}$ ,  $y = \ln \left[ \frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right]$ , 则可以得到  $y = ax + b$  的函数, 通过该函数作图确定直线的斜率和截距, 就可以求出活化能  $E$  和指前因子  $A$ 。

以污泥 DTG 曲线两失重峰峰谷对应的温度  $380 \text{ }^\circ\text{C}$  划分高、低温区间, 分别拟合  $30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升温速率下低温区间和高温区间的燃烧峰, 由于煤粉、S1C9 和 S3C7 在低温区间没有峰, 故未列出。表 4 所示为  $30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升温速率下样品燃烧动力学参数。由表 4 可知, 在低温区间拟合方程的相关系数

表 4  $30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升温速率下样品燃烧动力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters of different samples at heating rate of  $30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

Sample	Low temperature range				High temperature range			
	Fitting equation	$R^2$	$A/\text{min}^{-1}$	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Fitting equation	$R^2$	$A/\text{min}^{-1}$	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Sludge	$y = -3253.6x - 7.90$	0.9962	35.83	27.05	$y = -4631.5x - 8.605$	0.9954	25.45	38.51
Shixiajiang lignite	—	—	—	—	$y = -4518.3x - 8.768$	0.9936	21.10	37.57
S1C9	—	—	—	—	$y = -4486.5x - 8.996$	0.9922	16.68	37.30
S3C7	—	—	—	—	$y = -2106.5x - 11.026$	0.9890	1.03	17.51
S5C5	$y = -2434.1x - 10.11$	0.9945	2.97	20.24	$y = -1650.1x - 11.221$	0.9995	0.66	13.72
S7C3	$y = -2376.5x - 9.76$	0.9934	4.13	19.76	$y = -2039.8x - 10.321$	0.9925	2.02	16.96
S9C1	$y = -3023.7x - 8.35$	0.9949	21.53	25.14	$y = -2643.6x - 9.467$	0.9738	6.13	21.98

$R^2$  均大于 0.99, 高温区间拟合方程的相关系数在 0.9738~0.9995 之间, 拟合效果较好, 符合一级反应方程。

在高温区间, S5C5 样品的活化能和指前因子最低, 分别为 13.72 kJ/mol 和 0.66/min; 纯污泥的活化能为 38.51 kJ/mol, 高于石下江煤粉的活化能, 表明污泥后期难以燃尽, 与上述图 1a 中污泥燃烧后表面空隙结构变小的现象相一致; 而所有混合样品的活化能均低于纯污泥和纯石下江煤样品的活化能, 这与混合样品中污泥灰颗粒形貌改变是相符的, 和文献报道的在高温区间混合样品的活化能较低与污泥组分中较高的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量有关的结论也相一致<sup>[23,25,31-33]</sup>, 说明污泥与石下江煤在高温区间互相促进燃烧。在低温段, S7C3 具有最低活化能和最小指前因子, 分别为 19.76 kJ/mol 和 4.13/min, 说明污泥质量分数为 70% 时, 样品前期燃烧较为有利, 同时 S7C3 样品的失重率大于纯石下江煤粉的失重率, 这说明污泥和煤粉两者之间存在着一定程度的协同作用。

综上所述, 随着污泥掺混量的增加, 混合样品高温段的活化能相应地降低。当污泥质量分数大于 50% 时, 混合样品在低温段的活化能也低于纯污泥样品的活化能, 样品低温段的活化能普遍高于高温段的活化能, 表明低温段的燃烧制约了混合物的燃烧过程, 掺入煤粉有利于污泥前期的燃烧和后期的燃尽; 而当污泥质量分数大于 50% 时, 低温段活化能均低于纯污泥样品的活化能, 指前因子也表现出同样的规律, 与样品着火温度相符合, 但是随着煤粉质量分数的提高, 样品低温段没有出现失重峰, 同时着火温度高于纯污泥样品的着火温度, 由此可见, 过高的煤粉质量分数不利于样品前期的着火。

### 3 结 论

1) 污泥和石下江煤灰分中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量均高于 20%, 说明两者的灰熔融温度较高, 且混合样的灰分表面形貌分析结果表明灰分颗粒没有发生熔融现象。

2) 石下江煤与污泥相比灰分低、固定碳含量高、热值高, 综合燃烧特性强于污泥的综合燃烧特

性。但石下江煤着火温度和燃尽温度也较高,与污泥存在互补性,混合燃烧可以改善污泥燃烧特性。

3) 在高温区间,当升温速率为 30 °C/min 时,随着污泥质量分数的增加,石下江褐煤与污泥混合

样品的活化能呈现先降低后升高的趋势,且混合样品的活化能显著低于单独燃烧的污泥与石下江褐煤的活化能,表明在该区间污泥与石下江褐煤存在正协同性作用。

### 参 考 文 献

- [1] LU Xinyu, HE Yan, ZHANG Lu, *et al.* Nationwide Assessment of Sludge Production of Wastewater Treatment Plants in China[J]. *Environmental Engineering Science*, 2019, 36(2): 249-256.
- [2] TANG Jian, HE Junguo, XIN Xiaodong, *et al.* Biosurfactants Enhanced Heavy Metals Removal from Sludge in the Electrokinetic Treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 2579-2592.
- [3] CHEN Qinglin, AN Xinli, LI Hu, *et al.* Long-term Field Application of Sewage Sludge Increases the Abundance of Antibiotic Resistance Genes in Soil[J]. *Environment International*, 2016, 92/93: 1-10.
- [4] MENG Xiangzhou, VENKATESAN A K, NI Yilin, *et al.* Organic Contaminants in Chinese Sewage Sludge: a Meta-analysis of the Literature of the Past 30 Years[J]. *Environmental Science and Technology*, 2016, 50(11): 5454-5466.
- [5] KARACA C, SÖZEN S, ORHON D, *et al.* High Temperature Pyrolysis of Sewage Sludge as a Sustainable Process for Energy Recovery[J]. *Waste Management*, 2018, 78: 217-226.
- [6] 武宏香, 赵增立, 李海滨, 等. 污泥与煤、木屑的混合燃烧特性及动力学研究[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(7): 73-77.  
WU Hongxiang, ZHAO Zengli, LI Haibin, *et al.* Co-combustion of Sewage Sludge, Coal and Sawdust[J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 34(7): 73-77.
- [7] 岑超平, 张德见, 韩 琪. 城市污水处理厂污泥处理处置的政策分析[J]. *生态环境*, 2005, 14(5): 803-806.  
CEN Chaoping, ZHANG Dejian, HAN Qi. Policy Analysis for Sludge Treatment and Disposal in Municipal Wastewater Treatment Plant[J]. *Ecology and Environment*, 2005, 14(5): 803-806
- [8] 周 营, 朱能武, 刘博文, 等. 微生物菌剂复配及强化厨余垃圾好氧堆肥效果分析[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(1): 294-303.  
ZHOU Ying, ZHU Nengwu, LIU Bowen, *et al.* Effect Analysis of Compound Microbial Agents and Enhancement on Kitchen Waste Aerobic Composting[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, 12(1): 294-303.
- [9] 吴雪峰, 李青青, 李小平. 城市污泥处理处置管理体系探讨[J]. *环境科学与技术*, 2010(4): 186-189.  
WU Xuefeng, LI Qingqing, LI Xiaoping. Management System of Municipal Sludge Treatment and Disposal[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010(4): 186-189.
- [10] 赵秀兰, 卢吉文, 陈萍丽, 等. 重庆市城市污泥中的重金属及其农用环境容量[J]. *农业工程学报*, 2008, 24(11): 188-192.  
ZHAO Xiulan, LU Jiwen, CHEN Pingli, *et al.* Content, Speciation of Heavy Metal in Sewage Sludge and Its Environmental Capacity for Agricultural Use in Chongqing[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2008, 24(11): 188-192.
- [11] 乔显亮, 骆永明. 我国部分城市污泥化学组成及其农用标准初探[J]. *土壤*, 2001, 33(4): 205-209.  
QIAO Xianliang, LUO Yongming. Chemical Composition and Its Relation to Criteria for Agriculture Use of Sewage from Seneral Cities in China[J]. *Soils*, 2001, 33(4): 205-209.
- [12] GU Tingyue, RASTEGAR S O, MOUSAVI S M, *et al.* Advances in Bioleaching for Recovery of Metals and Bioremediation of Fuel Ash and Sewage Sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 261: 428-440.
- [13] HAO Zongdi, YANG Benqin, JAHNG D. Combustion Characteristics of Biodried Sewage Sludge[J]. *Waste Management*, 2018, 72: 296-305.
- [14] PENG Xiaowei, MA Xiaoqin, XU Zhibin. Thermogravimetric Analysis of Co-combustion Between Microalgae and Textile Dyeing Sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 180: 288-295.
- [15] VAMVUKA D, SALPIGIDOU N, KASTANAKI E, *et al.* Possibility of Using Paper Sludge in Co-firing Applications[J]. *Fuel*, 2009, 88(4): 637-643.
- [16] AKDA Ğ A S, ATAK O, ATIMTAY A T, *et al.* Co-combustion of Sewage Sludge from Different Treatment Processes and a Lignite Coal in a Laboratory Scale Combustor[J]. *Energy*, 2018, 158: 417-426.
- [17] MAGALHÃES D, KAZANÇ F, FERREIRA A, *et al.* Ignition Behavior of Turkish Biomass and Lignite Fuels at Low and High Heating Rates[J]. *Fuel*, 2017, 207: 154-164.
- [18] VAMVUKA D, SFAKIOTAKIS S. Combustion Behaviour of Biomass Fuels and Their Blends with Lignite[J]. *Thermochemical Acta*, 2011, 526(1/2): 192-199.
- [19] KRZYWANSKI J, RAJCZYK R, BEDNAREK M, *et al.* Gas Emissions from a Large Scale Circulating Fluidized Bed Boilers Burning Lignite and Biomass[J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 116: 27-34.
- [20] WANG Tao, YANG Qin, WANG Yinghao, *et al.* Arsenic Release and Transformation in Co-combustion of Biomass and Coal; Effect of Mineral Elements and Volatile Matter in Biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 297, Article number 122388.
- [21] MUREDDU M, DESSÌ F, ORSINI A, *et al.* Air- and Oxygen-blown Characterization of Coal and Biomass by Thermogravimetric Analysis[J]. *Fuel*, 2018, 212: 626-637.
- [22] VASSILEV S V, VASSILEVA C G. Water-soluble Fractions of Biomass and Biomass Ash and Their Significance for Biofuel Application[J]. *Energy and Fuels*, 2019, 33(4): 2763-2777.
- [23] AKHTAR A, KREPL V, IVANOVA T. A Combined Overview of Combustion, Pyrolysis, and Gasification of Biomass[J].

- Energy and Fuels, 2018, 32(7):7294-7318.
- [24] 宋银敏, 李娜, 班延鹏, 等. 燃烧反应过程中胜利脱灰褐煤微结构演变特性研究[J]. 燃料化学学报, 2017, 45(12):1417-1423.  
SONG Yinmin, LI Na, BAN Yanpeng, *et al.* Microstructure Evolution Characteristics of Shengli Lignite During Combustion Process[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2017, 45(12):1417-1423.
- [25] SUN Yongqi, CHEN Jingjing, ZHANG Zuotai. Distributional and Compositional Insight into the Polluting Materials During Sludge Combustion; Roles of Ash[J]. Fuel, 2018, 220:318-329.
- [26] LIAO Yanfen, MA Xiaoqian. Thermogravimetric Analysis of the Co-combustion of Coal and Paper Mill Sludge[J]. Applied Energy, 2010, 87(11):3526-3532.
- [27] 李洋洋, 金宜英, 聂永丰. 污泥与煤混烧动力学及常规污染物排放分析[J]. 中国环境科学, 2014, 34(3):604-609.  
LI Yangyang, JIN Yiyang, NIE Yongfeng. Effects of Sewage Sludge on Coal Combustion Using Thermo-gravimetric Kinetic Analysis[J]. China Environmental Science, 2014, 34(3):604-609.
- [28] 李玉忠, 马晓茜, 沈超青, 等. 造纸污泥与褐煤混合燃烧特性及动力学研究[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(11):1-6.  
LI Yuzhong, MA Xiaoqian, SHEN Chaoqing, *et al.* Combustion Characteristics Analysis and Kinetic Study on Coal/Sludge Blends[J]. Environmental Science and Technology, 2014, 37(11):1-6.
- [29] 王华山, 王跃康, 张歆悦, 等. 煤与泔苳混合燃烧过程分析及动力学研究[J]. 煤炭转化, 2020, 43(1):26-32.  
WANG Huashan, WANG Yuekang, ZHANG Xinyue, *et al.* Analysis of Combustion Process and Kinetics of Coal Mixed with Enteromorpha[J]. Coal Conversion, 2020, 43(1):26-32.
- [30] 胡文斌, 杨海瑞, 吕俊复, 等. 煤着火特性的热重分析研究[J]. 电站系统工程, 2005, 21(2):8-9.  
HU Wenbin, YANG Hairui, LYU Junfu, *et al.* Study on Ignition Properties of Coals by Using Thermogravimetry[J]. Power System Engineering, 2005, 21(2):8-9.
- [31] ZHAO Yazhou, REN Qiangqiang, NA Yongjie. Phosphorus Transformation from Municipal Sewage Sludge Incineration with Biomass; Formation of Apatite Phosphorus with High Bioavailability[J]. Energy and Fuels, 2018, 32(10):10951-10955.
- [32] LI Fenghai, FAN Hongli, WANG Xiaochuan, *et al.* Influences of Phosphorus on Ash Fusion Characteristics of Coal and Its Regulation Mechanism[J]. Fuel, 2019, 239:1338-1350.
- [33] JIANG Shouxi, SHEN Laihong, NIU Xin, *et al.* Chemical Looping Co-combustion of Sewage Sludge and Zhundong Coal with Natural Hematite as the Oxygen Carrier[J]. Energy and Fuels, 2016, 30(3):1720-1729.

## Co-combustion Kinetics and Synergistic Characteristics of Sewage Sludge and Shixiajiang Lignite

RUAN Min<sup>1</sup> ZENG Zhihao<sup>1</sup> TAYIER Zulihumaer<sup>1</sup> SUN Yutong<sup>1</sup> WU Xikai<sup>1</sup>  
XU Huifang<sup>1</sup> ZHANG Wei<sup>1</sup> CHEN Donglin<sup>1</sup> YAN Xiaozhong<sup>1</sup> HUANG Jing<sup>2</sup>

(1. School of Energy and Power Engineering, Changsha University of Science and Technology, 410114 Changsha, China; 2. State Key Laboratory of Utilization of Woody Oil Resource, Hu'nan Academy of Forestry, 410004 Changsha, China)

**ABSTRACT** The combustion behavior between sludge from a sewage treatment plant in Changsha city, Shixiajiang lignite and their blends were studied by thermogravimetric analyzer, and their ash properties were analyzed by scanning electron microscope and X-ray fluorescence spectrometer. The results show that the fixed carbon of Shixiajiang lignite accounts for a large proportion, while the proportion of volatile matter in sewage sludge is the largest. In addition, the surface structure of Shixiajiang lignite ash and sludge ash is quite different, and there is no melting phenomenon among particles in the ashes of blends. When the mass fraction of sewage sludge in the blends is less than 30%, the combustion characteristics are similar to that of lignite. As the mass fraction of sewage sludge in the blends increases from 10% to 90%, the ignition temperature decreases from 383.47 °C to 186.93 °C, and the burnout temperature decreases from 637.46 °C to 558.98 °C when the heating rate is 10 °C/min, which agrees with the combustion index. Coats-Redfern method was applied to evaluate the combustion processes. It find that activation energy does not simply reduce as the increase of sewage sludge in blends. In the high temperature range, the activation energy of blends decreases significantly, which proves the change of combustion characteristic parameters, and sewage sludge shows a positive synergism with Shixiajiang lignite.

**KEYWORDS** sewage sludge, Shixiajiang lignite, co-combustion, synergy features, Coats-Redfern method

(责任编辑 尚利娜)