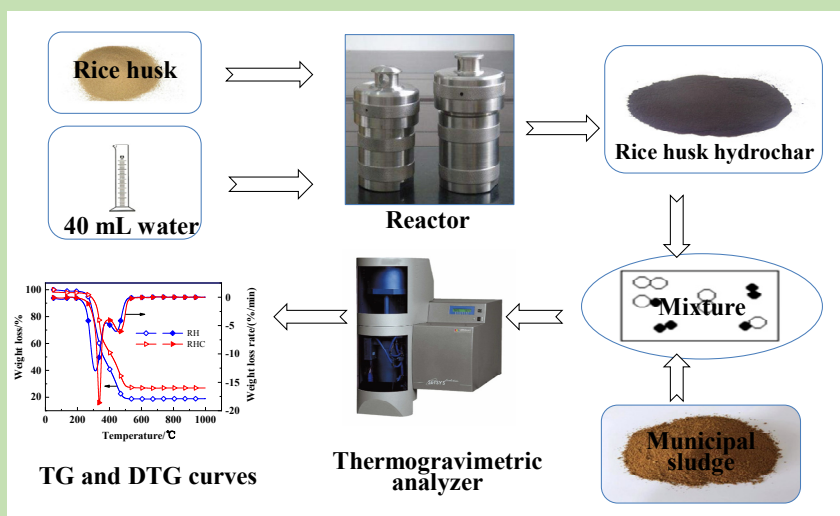


Co-combustion characteristics and kinetics of municipal sludge and rice husk hydrochar

Cong YE^{1,2}, Xianjun XING^{1,2,3,4*}, Xuefei ZHANG^{2,3}, Tao CHEN^{1,2}, Jiajia ZHANG^{1,2}

1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, Anhui 230009, China
2. Advanced Energy Technology and Equipment Research Institute, Hefei University of Technology, Hefei, Anhui 230009, China
3. School of Mechanical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, Anhui 230009, China
4. National City Energy Measurement Center (Anhui), Hefei, Anhui 230051, China

Abstract: In recent years, there is very little report on the characteristics of the co-combustion between municipal sludge and biomass charcoal. Therefore, the thermal characteristics and kinetics of municipal sludge, rice husk hydrochar and their blends in the combustion process were investigated in this work. The mass percentages of rice husk hydrochar of in the blends were 10wt%, 30wt%, 50wt%, 70wt% and 90wt%, respectively. The experiments were performed via a thermogravimetric



simultaneous thermal analyzer at different heating rates (10, 20 and 40 °C/min) with a changing temperature ranged from room temperature to 1000 °C. Meanwhile, the Flynn-Wall-Ozawa (FWO) method was used to calculate the reaction kinetic parameters during these combustion processes. The results showed that the mass of volatility, ignition and burnout index of rice husk hydrochar were all higher than those of municipal sludge and rice husk hydrochar had good combustion characteristics. As the ratio of mixed rice husk hydrochar increased, the residual mass of the mixture reduced and the ignition performance worsened, however, the combustion performance enhanced. And the correlation coefficient of the activation energy of the combustion of rice husk hydrochar, municipal sludge and their mixture were all higher than 0.95. When the ratio of rice husk hydrochar blended in municipal sludge was higher than 50wt%, the average activation energy of co-combustion was lower than the average activation energy of rice husk hydrochar burned alone, when the ratio reached 70wt%, the lowest average activation energy of 85.48 kJ/mol appeared. There was a synergistic interaction during the co-combustion process, and compared with other mixed rice husk hydrochar ratios, the co-combustion effect of samples was better when the ratio was 50wt%. The research results provided a preliminary theoretical basis for co-combustion of municipal sludge and rice husk hydrochar.

Key words: municipal sludge; hydrochar; kinetics; co-combustion; activation energy

收稿: 2019-05-22, 修回: 2019-07-17, 网络发表: 2019-08-19, Received: 2019-05-22, Revised: 2019-07-17, Published online: 2019-08-19
基金项目: 北京市教育委员会市属高校创新能力提升计划项目(编号: J2014QTXM0204); 安徽省重点研究与开发计划项目(编号: 2013AKKG398)
作者简介: 叶聪(1995-), 男, 安徽省安庆市人, 硕士研究生, 环境工程专业; 邢献军, 通讯联系人, E-mail: xxianjun@hfut.edu.cn.

引用格式: 叶聪, 邢献军, 张学飞, 等. 城市污泥与稻壳水热炭混合燃烧特性与动力学. 过程工程学报, 2020, 20(3): 362-370.
Ye C, Xing X J, Zhang X F, et al. Co-combustion characteristics and kinetics of municipal sludge and rice husk hydrochar (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(3): 362-370, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219210.

城市污泥与稻壳水热炭混合燃烧特性与动力学

叶聪^{1,2}, 邢献军^{1,2,3,4*}, 张学飞^{2,3}, 陈涛^{1,2}, 张佳佳^{1,2}

1. 合肥工业大学资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009

2. 合肥工业大学先进能源技术与装备研究院, 安徽 合肥 230009

3. 合肥工业大学机械工程学院, 安徽 合肥 230009

4. 国家城市能源计量中心(安徽), 安徽 合肥 230051

摘要: 采用热重分析法研究城市污泥、稻壳水热炭及两者不同掺混比的燃烧特性与反应动力学。对比分析其在不同升温速率下从室温升至 1000 °C 的燃烧特性, 用 Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 法计算其燃烧过程中的反应动力学参数。结果表明, 稻壳水热炭的挥发性、着火和燃尽指数均高于城市污泥, 具有较好的燃烧特性, 掺混稻壳水热炭使城市污泥混合燃烧时发生热滞后现象。随着稻壳水热炭掺混比的增加, 共混物的燃烧残余质量减少, 着火性能变差, 燃烧性能变强。活化能的相关系数均高于 0.95, 稻壳水热炭掺混高于 50wt% 时, 共混物的平均活化能低于稻壳水热炭单独燃烧的平均活化能, 掺混 70wt% 稻壳水热炭时出现最低平均活化能, 为 85.48 kJ/mol。城市污泥与稻壳水热炭混燃时有协同交互作用, 且掺混 50wt% 稻壳水热炭时效果最佳。

关键词: 城市污泥; 水热炭; 动力学; 混合燃烧; 活化能

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2020)03-0362-09

1 前言

随着人类环保意识的增强, 对污水处理的法律限制日益严格。目前大量城市污泥未有效处理, 其中含大量重金属、病原体及持久性有机污染物等, 对环境污染严重。城市污泥比褐煤具有更高热值, 可通过燃烧污泥回收热值^[1]。但污泥具有较高的水分和灰分, 热值较低, 单独燃烧时具有燃烧不彻底、挥发分不易析出等缺点^[2]。Folgueras 等^[3]对污泥与煤混燃进行热重分析, 结果表明, 煤的反应活性几乎不受污泥添加量的影响。在较低温度区($T < 350$ °C), 共混物的反应活性与污泥相似, 而较高温度区($T > 350$ °C), 其反应活性与煤相似。我国生物质资源丰富, 用现代技术开发利用生物质建立可持续发展能源体系具有重大意义^[4]。Magdziarz 等^[5]指出生物质和污泥与替代燃料共燃是一种有前途的废弃物处理方法。Namkung 等^[6]研究了污泥木质生物质混合燃料与煤共燃时的燃烧特性, 发现在煤中加入污泥与木质生物质混合燃料可以降低挥发性、着火点及燃尽温度。Xie 等^[7]发现造纸污泥与稻草在高温条件下混燃存在显著的交互作用。目前很多学者^[8,9]研究了生物质或其它燃料与城市污泥混合燃烧的特性, 但对城市污泥与生物质炭的混燃特性, 尤其是与稻壳水热炭混合燃烧鲜有报道。

本工作采用热重分析法分析了城市污泥掺混稻壳水热炭的热失重过程, 研究了不同升温速率及不同掺混比下城市污泥与稻壳水热炭混合燃烧特性, 并采用

Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 法计算城市污泥与稻壳水热炭的动力学参数, 为污泥与稻壳水热炭混合燃烧提供初步理论依据。

2 实验

2.1 材料与试剂

城市污泥和稻壳分别选自合肥望城污水处理厂和合肥华祥米厂。样品采集后分别置于 105 °C 烘箱内烘干 6 h。干燥样品用粉碎机粉碎, 过 80 目(180 μ m)筛, 取筛间样品密封于取样袋中, 置于干燥皿中备用, 分别标记为 MS(Municipal Sludge)和 RH(Rice Husk)。

2.2 实验设备与分析仪器

SETSTS Evo 热重分析仪(法国 SETARAM 公司), MAC-3000 全自动工业分析仪(国创分析仪器有限公司), VarioEL cube 元素分析仪(德国 Elementar 公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 稻壳水热炭制备

稻壳水热炭化实验在反应釜中进行, 反应釜最高工作温度 370 °C、最高压力 22 MPa、容积 50 mL, 采用程序控制电加热方式。称取 5 g 稻壳置于反应釜内, 加入 40 mL 去离子水, 玻璃棒搅拌至混合均匀。实验时向反应釜内充入氮气以排除釜内空气, 密封反应釜, 加热至 200 °C 保持 6 h。待反应结束快速将反应釜冷却至室温, 取出釜内物料, 用去离子水和乙醇浸泡清洗数次后, 将

样品置于 105℃的烘箱内干燥 24 h,置于干燥皿中备用,标记为 RHC (Rice Husk Hydrochar)。

向 MS 中分别掺入 10wt%, 30wt%, 50wt%, 70wt%和 90wt% 的 RHC , 记作 10RHC90M, 30RHC70M, 50RHC50M, 70RHC30M 和 90RHC10M, 混合均匀后置于干燥皿中备用,用锥形四分法取样以减小因混合不均所致的误差。

2.3.2 样品分析方法

样品的工业分析和元素分析检测分别参照国家标

准 GB/T212-2008 和 GB/T31391-2015。测试前,样品均置于 105℃的烘箱内干燥 24 h, O 元素含量用差减法计算获得,其工业分析和元素分析数据见表 1。

样品燃烧实验用热重分析仪测试,温度精度 ±0.3℃,天平灵敏度 ±0.023 μg,模拟空气气氛 (N₂:O₂=4:1, 体积比),载气流量 60 mL/min。实验样品质量为 10±0.1 mg。采用非等温法以 10, 20, 40℃/min 升温速率从室温升至 1000℃。为消除系统误差,实验前进行一次空白实验。

表 1 城市污泥、稻壳及其稻壳水热炭元素分析和工业分析

Sample	Table1 Proximate and ultimate analysis of municipal sludge, rice husk and its hydrochars								
	Proximate analysis/wt% ¹⁾			Ultimate analysis/wt% ²⁾					Lower heating value/(MJ/kg)
	V	FC	A	C	H	O	N	S	
MS	43.99	5.49	50.52	47.80	7.45	35.42	7.68	1.65	8.75
RH	68.22	13.73	18.05	49.68	6.97	42.27	0.79	0.29	14.14
RHC	55.78	16.44	27.78	54.58	6.85	37.06	1.08	0.43	14.03

Note: 1) Dry basis; 2) Dry ash free.

3 结果与讨论

3.1 燃烧特性分析

3.1.1 城市污泥、稻壳及其水热炭的燃烧特性分析

图 1 是城市污泥在 20℃/min 升温速率下的 TG-DTG 曲线。由图可见,MS 燃烧失重分 4 个阶段。第 1 阶段(50~185℃)为脱水阶段,主要是自由水和化学结合水析出;第 2 阶段(185~397℃)为挥发分的析出和燃烧,质量损失最大,占总失重率的 54.24%,原因是半挥发性组分混合物的大量析出,主要为生物可降解物质^[10];第 3 阶段(397~615℃)为挥发分和固定碳燃烧,城市污泥所含挥发分较复杂,各成分化学键强弱不同导致在 300℃处出现明显的失重峰及在 457℃处出现侧峰,侧峰温度较高,伴有固定碳的燃烧^[11];第 4 阶段(615~710℃)剩余 3.15%的失重为残留物的燃烧和分解。污泥总失重率约 49.11%,其含有大量灰分导致燃尽率较低,与城市污泥的工业分析结果基本吻合。

图 2 是稻壳及其水热炭在 20℃/min 升温速率下的 TG-DTG 曲线。由图可见, RH 燃烧分 3 个阶段。第 1 阶段(52~158℃)为脱水阶段, DTG 曲线失重峰不明显,失重量约占样品初始质量的 1.03%,主要为水分的受热蒸发和汽化;第 2 阶段(158~380℃)为挥发分析出与燃烧,失重量约占样品初始质量的 53.42%, DTG 曲线急剧下滑,在 312℃处出现峰值(失重率为-13.15%/min),挥发分析出较快;第 3 阶段(380~520℃)为稻壳焦燃尽

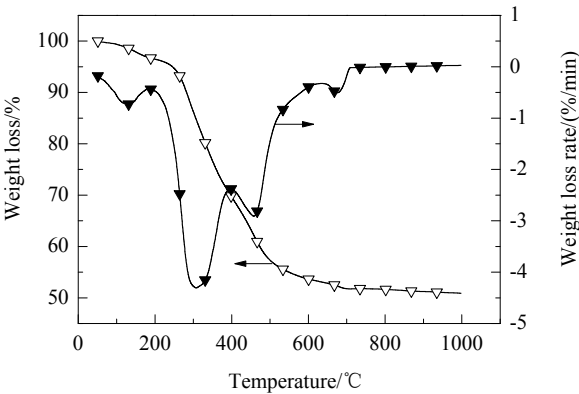


图 1 城市污泥的热重曲线
Fig.1 TG-DTG curves of municipal sludge

阶段,失重量约占样品初始质量的 27.15%,此时有少量挥发分的析出与燃烧,但主要为固定碳燃烧,其主要成分是纤维素、半纤维素和木质素,在 440℃处 DTG 曲线出现较小峰,样品失重速率减慢,560℃后 DTG 曲线无明显变化,此时样品已燃尽^[12]。

失重曲线中 RHC 的总残留质量分数比 RH 约高 9.72%,曲线向高温区偏移,原因是稻壳水热炭化时发生脱水、去羧基化等反应,导致水热炭中挥发分减少。DTG 曲线有两个明显的失重峰,峰值均向高温区偏移,原因是水热炭化导致 RHC 中高反应活性物质减少,燃烧需更高温度^[13]。水热炭化的脱水导致脱水阶段失重速率减小。RHC 挥发分析出阶段的最大失重速率较 RH 骤增,原因是 RH 水热炭化后,热值较低的小分子芳香化

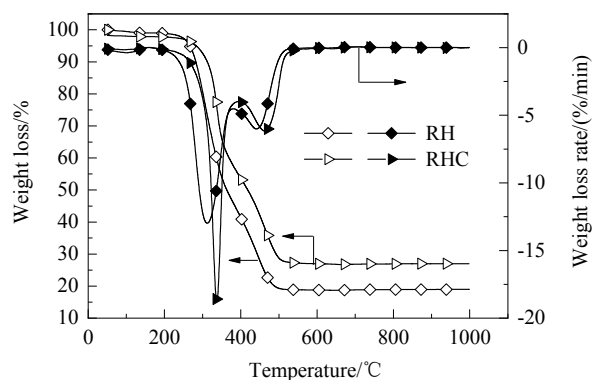


图2 稻壳及其水热炭的热重曲线
Fig.2 TG-DTG curves of rick husk and its hydrochar

合物、轻油类化合物溶解去除,而大量半纤维素和纤维素降解成热值较高、易燃的短链碳水化合物^[14,15]。

MS, RH 及 RHC 燃烧阶段主要分为脱水、挥发分燃烧和固定碳燃烧阶段, RHC 的 TG 和 DTG 曲线与 RH

相比变化较大,其挥发分含量减少,固定碳含量增加。而 MS 主要是挥发分的燃烧,且成分复杂,燃烧温度区间较大。MS 挥发分和固定碳燃烧阶段的失重速率均小于 RH 和 RHC, RH 与 RHC 残留均低于 30%,而 MS 高达 51.89%。

3.1.2 不同升温速率对燃烧特性的影响

图3分别为 RHC, MS 和 50RHC50M 在不同升温速率下的 TG-DTG 曲线。由图 3(a)可见,随升温速率增大, RHC 燃烧后残留物质量增加,其原因是升温速率增大导致燃烧时间缩短,样品未充分燃烧,灰分阻碍焦炭燃烧^[16]; RHC 失重速率增大,且峰值向高温区偏移。由图 3(b)可见,MS 的失重速率随升温速率增大,其峰值略偏移,而图 3(c)中,掺入稻壳水热炭后峰值偏移明显。原因是样品在燃烧过程中,随升温速率增加,内外温差较大,表层燃烧产物来不及扩散,导致内部组分燃烧受阻,加重了燃烧热滞后现象^[17]。

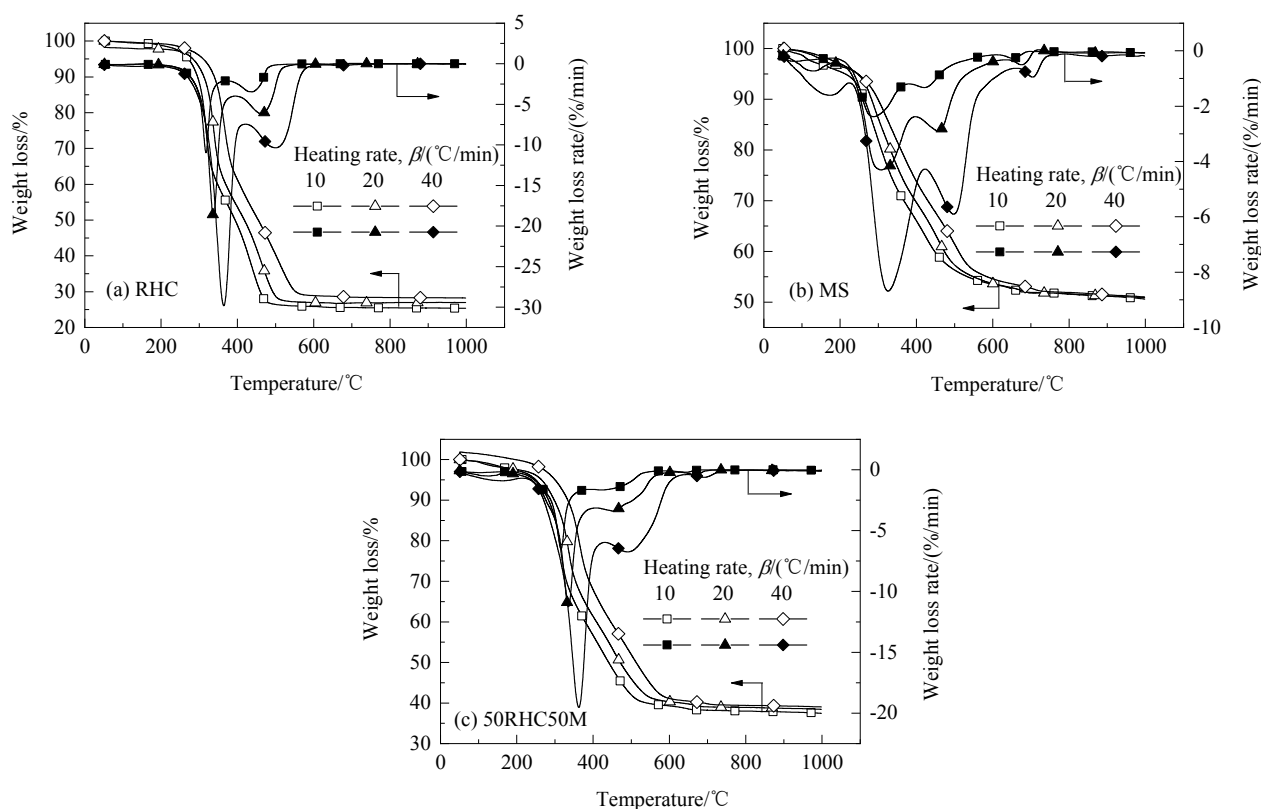


图3 不同升温速率下 RHC, MS, 50RHC50M 的 TG-DTG 曲线
Fig.3 TG-DTG curves of RHC, MS, 50RHC50M at different heating rates

3.1.3 城市污泥与稻壳水热炭混合燃烧特性分析

图4为 MS 与 RHC 及不同掺混比的共混物在 20 °C/min 升温速率下的 TG 和 DTG 曲线。由图可知,共混物的 TG 与 DTG 曲线介于 MS 与 RHC 之间。随 RHC

掺混比增大, TG 曲线向 RHC 靠拢,失重量占总重量的比逐渐增大,掺混比为 50wt%, 70wt% 和 90wt% 时,共混物的质量失重分别为 62.40%, 64.57% 和 67.73%。随 RHC 掺混比增大, DTG 曲线第二个峰(335 °C)逐渐变小,

原因是 RHC 的挥发分析出燃烧的温度区间与 MS 重叠，一定比例的 RHC 与 MS 混合燃烧具有协同交互作用；

第四个峰(677℃)基本与污泥燃烧曲线一致，表明共混物中 RHC 燃尽。

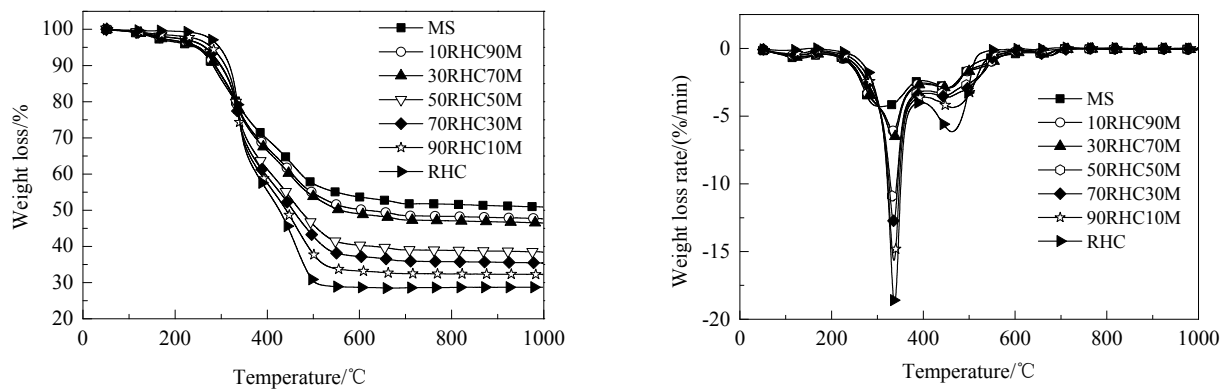


图 4 样品在不同掺混比下的 TG-DTG 曲线

Fig.4 TG-DTG curves of samples at different blending ratios

表 2 为不同升温速率下，燃烧过程中的燃烧特性参数。用综合燃烧特性指数 S_N ^[18]对各样品的燃烧特性进行表征， S_N 越大则样品燃烧特性越好， S_N 计算公式如下：

$$S_N = \frac{(dm/dt)_{\max}(dm/dt)_{\text{mean}}}{T_i^2 T_h} \quad (1)$$

式中， $(dm/dt)_{\max}$ 和 $(dm/dt)_{\text{mean}}$ 分别为最大燃烧速度和可燃质平均燃烧速度(mg/min)， T_i 为着火温度(℃)， T_h 为

燃尽温度(℃)。

由表可知，不同升温速率下 RHC 的综合燃烧特性指数均远高于城市污泥，经水热炭化的 RHC 具有较好的燃烧特性及应用价值。随升温速率增大，各样品的 T_i 逐渐增大而出现热滞后，与样品在不同升温速率下的 TG-DTG 曲线向高温区偏移的现象相吻合，增加升温速率不能改善样品的着火性能，但能增大综合燃烧特性指

表 2 城市污泥与稻壳水热炭及其不同掺混比的燃烧特性参数

Table 2 Combustion characteristic parameters of municipal sludge and rice husk hydrochars and its different blending ratios						
Sample	Heating rate, β /(°C/min)	T_i /°C	T_h /°C	DTG _{max} /(%/min)	DTG _{mean} /(%/min)	S_N /[10 ⁻⁷ /(min ² ·°C ³)]
MS	10	220.4	795.1	2.36	0.53	0.32
	20	232.3	692.5	4.01	0.99	1.06
	40	241.1	766.7	8.75	2.15	4.22
RHC	10	294.8	482.9	10.96	0.80	2.09
	20	313.0	505.9	18.79	1.53	5.80
	40	331.3	557.7	29.83	3.20	15.60
10RHC90M	10	244.9	763.5	3.00	0.56	0.37
	20	258.0	687.2	6.08	1.12	1.49
	40	274.9	724.3	10.46	2.30	4.40
30RHC70M	10	268.1	666.5	4.51	0.60	0.57
	20	261.9	685.3	6.65	1.15	1.63
	40	293.8	705.2	14.29	2.46	5.77
50RHC50M	10	284.6	642.4	6.51	0.67	0.84
	20	293.7	662.4	11.26	1.35	2.66
	40	317.8	675.9	18.24	2.66	7.11
70RHC30M	10	287.1	596.8	7.91	0.69	1.11
	20	300.0	649.7	12.73	1.38	3.00
	40	325.3	599.2	23.77	2.96	11.10
90RHC10M	10	292.3	521.2	9.82	0.75	1.65
	20	308.9	562.5	15.65	1.46	4.26
	40	326.6	582.1	25.30	3.04	12.39

Note: T_i , ignition temperature; T_h , burnout temperature; DTG_{max}, max mass loss rate from the ignition temperature to the burnout temperature; DTG_{mean}, mean mass loss rate from the ignition temperature to the burnout temperature; S_N , combustion characteristics index.

数。随 RHC 掺混比增大,样品的综合燃烧特性指数变大、着火温度变大、燃尽温度降低,表明 RHC 比例较大时着火性能变差,燃烧性能更佳。因此,降低升温速率可使燃烧提前,提高升温速率可使样品燃烧反应更剧烈,掺混一定比例 RHC 可改善 MS 燃烧稳定性^[19]。

3.2 城市污泥与稻壳水热炭混合燃烧中的交互作用

为了分析城市污泥与稻壳水热炭混燃中的交互作用,通过计算各组分算术加权平均,得到共混物的理论 TG-DTG 曲线,引入总失重量 W_{total} ^[20], 公式如下:

$$W_{\text{total}} = \lambda_{\text{MS}} W_{\text{MS}} + \lambda_{\text{RHC}} W_{\text{RHC}} \quad (2)$$

式中, λ_{MS} 和 λ_{RHC} 分别为共混物中 MS 和 RHC 的质量比, W_{MS} 和 W_{RHC} 分别为 MS 和 RHC 的失重量。

由式(2)计算 RHC 掺混比为 10wt%, 30wt%, 50wt%, 70wt% 和 90wt% 时的理论 TG 曲线如图 5 所示。由图可知, 只有当 RHC 掺混比为 90wt% 时, 理论 TG 曲线略低于实验 TG 曲线, 其余掺混比的共混物燃烧的理论 TG 曲线均高于实验 TG 曲线。为比较和分析偏差, 将理论与实验 TG 偏差定义为 ΔTG ($\Delta\text{TG} = \text{TG}_{\text{Exp.}} - \text{TG}_{\text{Cal.}}$), 其中 $\text{TG}_{\text{Exp.}}$ 和 $\text{TG}_{\text{Cal.}}$ 分别为实验和理论 TG 曲线。

不同掺混比的共混物 ΔTG 曲线如图 6 所示。由图可知, 当 RHC 的掺混比为 10wt%, 30wt% 和 50wt% 时, 理论失重量与实验失重量的偏差较小, RHC 掺混比为 90wt% 时, 各温度下的偏差多为正值, 表明 MS 与 RHC 燃烧过程中存在交互作用。共混物 ΔTG 曲线变化趋势基本相同, 从 140 °C 开始, ΔTG 开始下降, 且下降程度随 RHC 掺混比增大而变大, 331 °C 后 ΔTG 曲线下下降程度随 RHC 掺混比增大而变小, 该温度区间与两种原料 (MS,

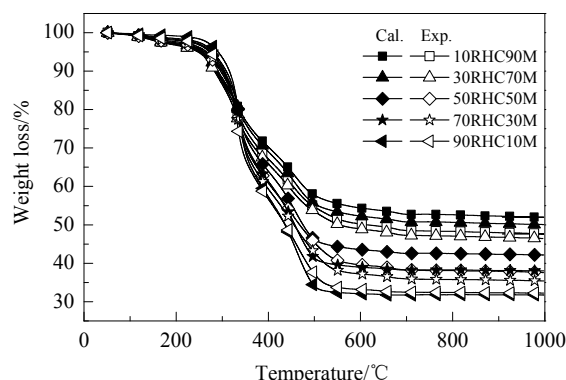


图 5 样品在不同掺混比下理论 TG 曲线和实验 TG 曲线
Fig.5 Calculated TG and experimental TG curves of samples at different blending ratios

RHC)挥发分燃烧的温度区间部分重叠, RHC 与 MS 混燃在挥发分燃烧阶段前期具有协同交互作用, 但挥发分燃烧后期协同交互作用随 RHC 掺混比增大而减弱。原因是 RHC 燃烧过程中产生的灰分不断增多并吸附在 MS 表面, 阻碍 MS 中挥发分逸出和扩散^[21]。 ΔTG 曲线从 394 °C 开始出现凸峰, 峰值温度约 491 °C, 峰值随掺混比增大而增大, 该峰的温度区间与 MS 和 RHC 燃烧时的第三阶段吻合, 主要是固定碳的燃烧, 表明随 RHC 掺混比增加, 共混物的固定碳燃烧交互作用减弱。当温度高于 672 °C 时, 偏差达最小值, 曲线基本水平。图 7 为掺混 50wt% 的 RHC 时理论和实验 DTG 曲线。由图可知, 410~580 °C 时实验 DTG 曲线失重速率与理论偏差较大, 表明 MS 与 RHC 在混燃过程中存在交互作用, 而不是 MS 与 RHC 单个化合物的加权平均^[22]。

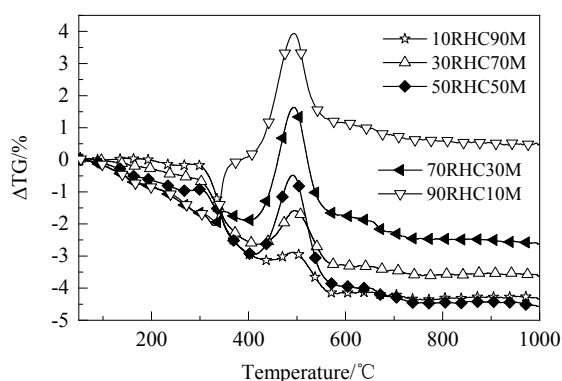


图 6 样品在不同掺混比下 ΔTG 曲线
Fig.6 ΔTG curves of samples at different blending ratios

3.3 动力学分析

FWO 法与其它方法相比, 避免了因反应机理函数的假设不同而可能导致的误差, 本工作采用该方法对城

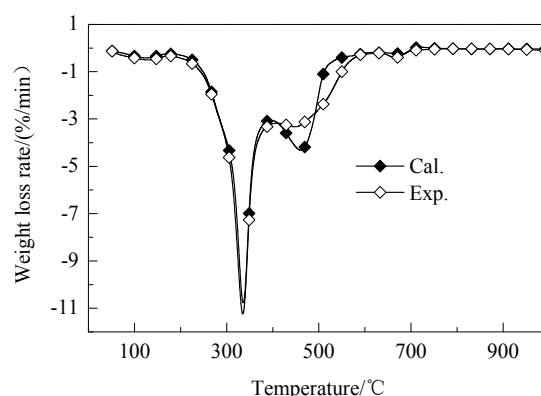


图 7 50RHC50M 的理论 DTG 曲线和实验 DTG 曲线
Fig.7 Calculated and experimental DTG curves of 50RHC50M

市污泥和生物质及生物质炭混燃过程的动力学进行分析。城市污泥和生物质炭混合燃烧属非均相固体非等温反应, 反应过程可用式(3)来描述:

$$d\alpha/dt = kf(\alpha) \quad (3)$$

式中, $f(\alpha)$ 为反应机理函数, α 为转化百分率, t 为时间(s), k 为反应速率常数, 由 Arrhenius 速率常数-温度关系式表示:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

式中, A 为指前因子, E 为活化能(kJ/mol), R 为摩尔气体常量[J/(mol·K)], T 为热力学温度(K)。 α 可用式(5)计算:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (5)$$

式中, m_0, m_t 和 m_∞ 分别为样品初始质量、 t 时刻质量和最终时刻质量(mg)。由式(3), (4)得:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (6)$$

由式(3), (4), 两侧在 $0 \sim \alpha$ 和 $0 \sim T$ 间积分可得:

$$\frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{AE}{\beta R} \int_0^\alpha \frac{-e^{-\mu}}{\mu^2} d\mu = \frac{AE}{\beta R} P(\mu) \quad (7)$$

式中, $\mu = E/RT$, 采用 Doyle 近似式, 当 $20 \leq \mu \leq 60$ 时, $\lg P(\mu) = -2.315 - 0.4567E/RT$, FWO 法由积分法推导而

来。该方法假设 $A, f(\alpha), E$ 不依赖于 β , 而 A, E 不依赖于 T , 则对式(7)积分得^[23]:

$$\ln \beta = \left[\frac{0.00484AE}{RG} \right] - \frac{1.0516E}{RT} \quad (8)$$

式中, β 为升温速率($^{\circ}\text{C}/\text{min}$),

图8为MS, RH及其水热炭在不同升温速率(10, 20, 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)及不同转化率 ($\alpha=0.1 \sim 0.9$)下的 FWO 模型线性拟合图, 表3是用 FWO 法获得 RH, RHC 及 MS 燃烧过程中的活化能和相关系数。由图8和表3可见, 拟合直线的线性相关系数均不低于 0.95, 表明 FWO 模型较适合求解 MS, RH 及 RHC 燃烧反应活化能。各转化率下 RHC 的活化能均低于 RH, 但 $\alpha=0.9$ 时, 两者差值缩小。RH 经 200 $^{\circ}\text{C}$ 水热炭化后, 发生脱水、去羰基化等反应, 导致水热炭中挥发分含量降低和固定碳含量升高。Varol 等^[24]通过研究提出, 随挥发分含量减少和固定碳含量增加, 燃烧反应活化能下降, 与 RH 及 RHC 的工业分析及动力学分析结果相吻合。MS 的活化能基本介于 78.14~99.07 kJ/mol 间, 但 $\alpha=0.9$ 时发生突变, 原因是残留物(主要是无机盐类)的燃烧和分解需较高活化能^[25]。

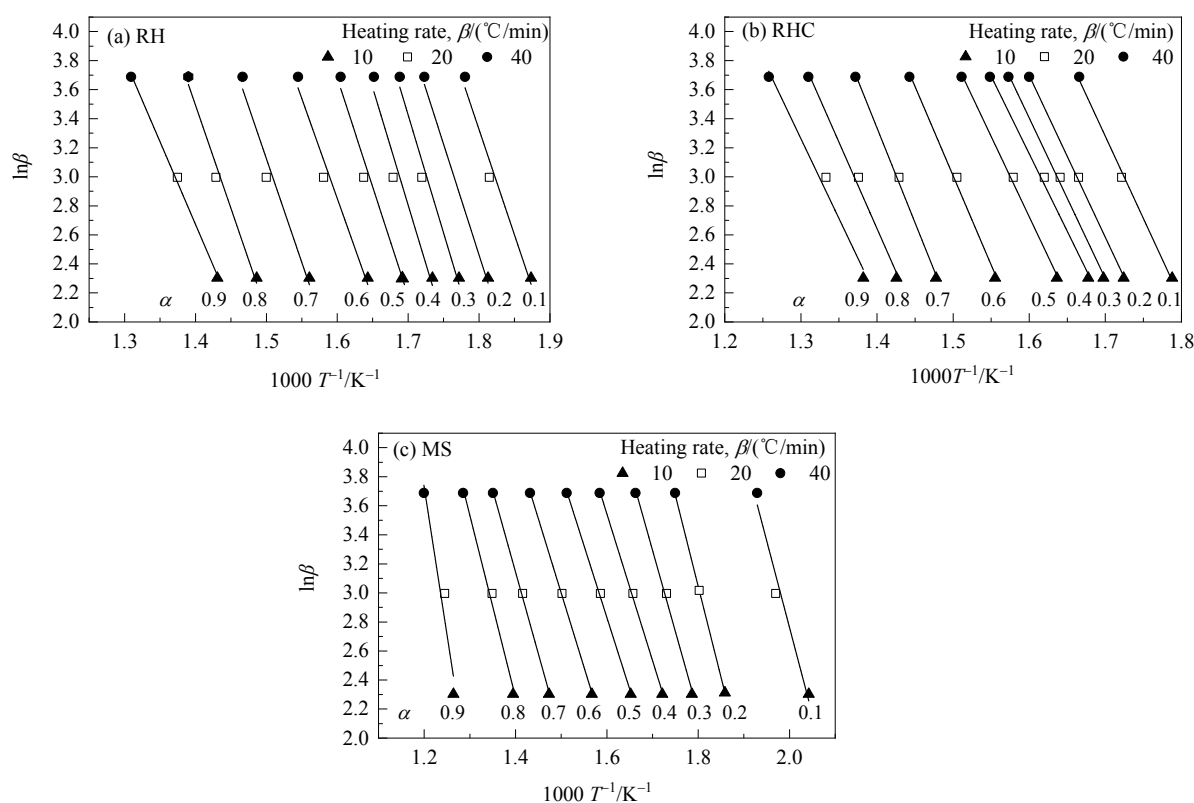


图8 不同升温速率下 RH, RHC 和 MS 燃烧的 FWO 模型线性拟合图

Fig.8 FWO model linear fit of combustion for RH, RHC and MS at different heating rates

表 3 实验样品燃烧过程中动力学参数与相关系数
Table 3 Kinetic parameters and correlation coefficients of the experimental samples during combustion

Inversion rate, α	RH		RHC		MS	
	Activation energy, $E/(\text{kJ/mol})$	Correlation coefficient, R	Activation energy, $E/(\text{kJ/mol})$	Correlation coefficient, R	Activation energy, $E/(\text{kJ/mol})$	Correlation coefficient, R
0.1	114.86	0.99	89.52	0.99	94.53	0.97
0.2	120.47	0.99	88.12	0.99	99.03	0.99
0.3	128.50	0.99	87.46	0.99	88.44	0.95
0.4	127.81	0.98	84.41	0.99	79.87	0.99
0.5	118.77	0.97	87.45	0.99	78.14	0.97
0.6	108.77	0.99	97.17	0.98	80.85	0.99
0.7	113.05	0.97	103.31	0.99	89.08	0.99
0.8	112.37	0.99	94.07	0.97	99.07	0.99
0.9	89.92	0.99	86.90	0.99	160.86	0.97
Average	114.95	0.99	90.93	0.99	96.65	0.98

图 9 是 RHC 在不同掺混比下混合样品燃烧过程中的平均活化能柱状图。由图可知，MS 的平均活化能最高，而掺入 RHC 后则出现不同程度的降低。RHC 掺混比为 50wt%、70wt%和 90wt%时，平均活化能下降较显著，当掺混比为 70wt%时共混物的平均活化能达最小值 85.48 kJ/mol。原因可能是 MS 中存在的金属及其金属化合物，在燃烧过程中起一定的催化作用，但 MS 中灰分含量较高，MS 掺混比例较高会阻碍燃烧进行^[26]；而当 RHC 掺混比例高达 90wt%时，此时共混物中的 MS 含量较小，导致协同交互作用减弱，活化能增加。

当 RHC 的掺混比为 10wt%、30wt%和 50wt%时，理论失重量与实验失重量的偏差值较小，此时 MS 与 RHC 在燃烧过程中存在较强的协同交互作用，当 RHC 掺混比为 50wt%、70wt%和 90wt%时，平均活化能下降较显著，经对比分析，RHC 掺混比为 50wt%时，混燃效果更佳。

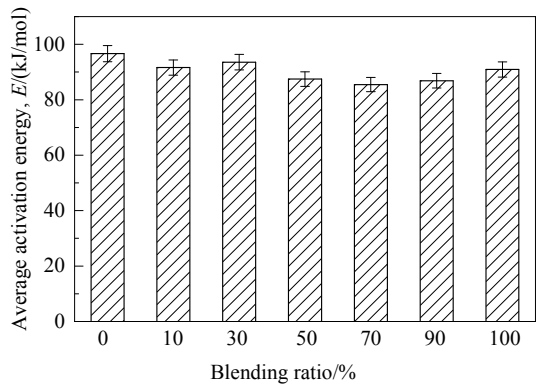


图 9 不同掺混比的样品的平均活化能
Fig.9 Average activation energy of samples with different blending ratios

4 结 论

采用热重法对城市污泥与稻壳水热炭混合燃烧特性进行了综合评价，建立城市污泥与稻壳水热炭混合燃烧的动力学模型，并分析了城市污泥与稻壳水热炭混合燃烧的活化能，得到以下结论：

- (1) 在 20℃/min 升温速率条件下，稻壳水热炭较稻壳的燃烧曲线向高温区偏移，经水热炭化后，稻壳中半纤维素和纤维素降解成易燃的短链碳水化合物，失重速率增大。
- (2) 随稻壳水热炭掺混比增大，失重量占总重量的比例逐渐增大，着火性能变差，燃烧性能增强。
- (3) 随升温速率增大，稻壳水热炭与城市污泥的 1:1 混燃后的残余质量增大，失重曲线整体向高温区偏移，综合燃烧特性指数变大，燃烧平均失重速率变大，着火温度与燃尽温度变大。
- (4) 当 RHC 的掺混比为 10wt%、30wt%、50wt%时，理论失重量与实验失重量的偏差值较小，RHC 的掺混比为 90wt%时各温度下的偏差绝大部分为正值，稻壳水热炭与城市污泥混燃过程中存在交互作用。
- (5) 采用 FWO 法计算的活化能的相关系数普遍不低于 0.95，各转化率下 RHC 的活化能均低于 RH，平均活化能分别为 90.93 和 114.95 kJ/mol。稻壳水热炭掺混比例高于 50wt%时平均活化能下降显著，掺混比达 70wt%时出现最低平均活化能 85.48 kJ/mol。稻壳水热炭掺混比为 50wt%时混燃效果更佳。

参考文献

[1] Otero M, DiEz C, Calvo L F, et al. Analysis of the co-combustion of sewage sludge and coal by TG-MS [J]. Biomass & Bioenergy,

- 2002, 22(4): 319–329.
- [2] Cieřlik B M, Namieřnik J, Konieczka P. Review of sewage sludge management: standards, regulations and analytical methods [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 90: 1–15.
- [3] Folgueras M B, DiAz R M, Xiberta J, et al. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of coal and sewage sludge [J]. *Fuel*, 2003, 82(15): 2051–2055.
- [4] 蒋剑春. 生物质能源应用研究现状与发展前景 [J]. *林产化学与工业*, 2002, 22(2): 75–80.
- Jiang J C. Prospect on research and development of biomass energy utilization [J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2002, 22(2): 75–80.
- [5] Magdziar A, Wilk M. Thermal characteristics of the combustion process of biomass and sewage sludge [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 114(2): 519–529.
- [6] Namkung H, Lee Y J, Park J H, et al. Blending effect of sewage sludge and woody biomass into coal on combustion and ash agglomeration behavior [J]. *Fuel*, 2018, 225: 266–276.
- [7] Xie Z, Ma X. The thermal behavior of the co-combustion between paper sludge and rice straw [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 146(3): 611–618.
- [8] Lin Y, Liao Y, Yu Z, et al. The investigation of co-combustion of sewage sludge and oil shale using thermogravimetric analysis [J]. *Thermochimica Acta*, 2017, 653: 71–78.
- [9] 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 H X, Zhao Z L, Li H B, et al. Co-combustion of sewage sludge, coal and sawdust [J]. *Environment Science and Technology*, 2011, 34(7): 73–77.
- [10] 程诚, 黄亚继, 孙宇, 等. 高斯拟合在污泥热重曲线解析中的应用 [J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2014, (11): 4081–4086.
- Cheng C, Huang Y J, Sun Y, et al. Application of Gaussian fitting in resolution of sludge thermo-gravimetric curves analyzing [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2014, (11): 4081–4086.
- [11] Schmidt H, Kaminsky W. Pyrolysis of oil sludge in a fluidized bed reactor [J]. *Chemosphere*, 2001, 45(3): 285–290.
- [12] 杜一帆, 于敦喜, 吴建群, 等. 稻壳与不同煤种的混燃特性研究 [J]. *热力发电*, 2016, 45(8): 6–13.
- Du Y F, Yu D X, Wu J Q, et al. Co-combustion characteristics of rice husk and different coals [J]. *Thermal Power Generation*, 2016, 45(8): 6–13.
- [13] Zhang S Y, Lu J F, Zhang J S, et al. Effect of pyrolysis intensity on the reactivity of coal char [J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(5): 3213–3221.
- [14] Roman S, Nabais J M V, Laginhas C, et al. Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass [J]. *Fuel Processing Technology*, 2012, 103: 78–83.
- [15] Boussarsar H, Barbara R, Mathlouthi M. Optimization of sugarcane bagasse conversion by hydrothermal treatment for the recovery of xylose [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(24): 6537–6542.
- [16] 范方宇, 邢献军, 施苏薇, 等. 水热生物炭燃烧特性与动力学分析 [J]. *农业工程学报*, 2016, 32(15): 219–224.
- Fan F Y, Xing X J, Shi S W, et al. Combustion characteristic and kinetics analysis of hydrochars [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(15): 219–224.
- [17] 卢洪波, 戴惠玉, 马玉鑫. 生物质三组分燃烧特性及动力学分析 [J]. *农业工程学报*, 2012, 28(17): 186–191.
- Lu H B, Dai H Y, Ma Y X. Combustion characteristics and dynamic analysis of three biomass components [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2012, 28(17): 186–191.
- [18] 聂其红, 孙绍增, 李争起, 等. 褐煤混煤燃烧特性的热重分析法研究 [J]. *燃烧科学与技术*, 2001, 7(1): 23–27.
- Nie Q H, Sun S Z, Li Z Q, et al. Thermogravimetric analysis on the combustion characteristics of brown coal blends [J]. *Journal of Combustion Science & Technology*, 2001, 7(1): 23–27.
- [19] 刘敬勇, 黄李茂, 宁寻安, 等. 城市干污泥与水葫芦的混燃特性分析 [J]. *环境科学学报*, 2016, 36(8): 2955–2967.
- Liu J Y, Huang L M, Ning X A, et al. Analysis of co-combustion characteristics of sewage sludge and water hyacinth [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(8): 2955–2967.
- [20] Hu S C, Ma X Q, Lin Y S, et al. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of paper mill sludge and municipal solid waste [J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 99: 112–118.
- [21] 王春波, 王金星, 雷鸣. 煤粉与生物质混燃的低温着火特性 [J]. *动力工程学报*, 2013, 33(3): 218–223.
- Wang C B, Wang J X, Lei M. Low-temperature ignition characteristics of coal/biomass blends [J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering*, 2013, 33(3): 218–223.
- [22] Zhang R, Lei K, Ye B Q, et al. Combustion characteristics and synergy behaviors of biomass and coal blending in oxy-fuel conditions: a single particle co-combustion method [J]. *Science China (Technological Sciences)*, 2018, 61(11): 107–115.
- [23] 胡荣祖. 热分析动力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2008: 57.
- Hu R Z. *Thermoanalytic dynamics* [M]. Beijing: Science Press, 2008: 57.
- [24] Varol M, Atimtay A T, Bay B, et al. Investigation of co-combustion characteristics of low quality lignite coals and biomass with thermogravimetric analysis [J]. *Thermochimica Acta*, 2010, 510(1): 195–201.
- [25] 高鑫, 李玲, 杨东伟, 等. 石灰调质污泥的燃烧特性及动力学分析 [J]. *环境工程学报*, 2015, 9(6): 3019–3023.
- Gao X, Li L, Yang D W, et al. Combustion characteristics and kinetics analysis of lime conditioning sludge [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(6): 3019–3023.
- [26] 刘敬勇, 孙水裕, 龙来寿, 等. 金属化合物对工业污水污泥燃烧的催化作用及机制 [J]. *中国电机工程学报*, 2009, 29(23): 51–60.
- Liu J Y, Sun S Y, Long L S, et al. Catalytic actions and reaction mechanism of compounds with metal elements on the combustion of mixed industrial sludge [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2009, 29(23): 51–60.