

灰化温度和热解气氛对污泥灰热力学特性的影响

穆林^{1,2}, 赵晨^{1,2}, 徐芷凌^{1,2}, 陈灿若^{1,2}, 尚妍^{1,2}, 赵亮^{1,2}, 杨竹强^{1,2}

(1. 大连理工大学能源与动力学院, 116024, 辽宁大连;

2. 大连理工大学海洋能源利用与节能教育部重点实验室, 116024, 辽宁大连)

摘要: 通过对污泥灰样微观形貌、化学组成、矿物质转化、热力学特性以及加热过程中潜在的物理化学变化进行分析和探讨, 获得了灰化温度以及热解气氛等对污泥灰样理化特性及热力学特性的影响规律。实验结果表明, 污泥灰样呈典型的多孔特性, 在热处理过程中易发生变形、烧结和熔融。灰样的主要化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 、 CaO 、 Fe_2O_3 和 MgO , 并以石英、硬石膏、白磷钙石、磷酸钙、磷酸铁钙、硅线石以及钙长石等矿物质形式存在。污泥灰样中的含磷矿物质及其转化过程对污泥灰矿物质演变和热力学特性影响显著, 过量的磷酸盐离子会优先结合硬石膏中原本与硫酸根离子结合的钙离子, 形成高熔点的白磷钙石和易分解的硫酸铝, 从而导致硬石膏的分解并以 SO_2 或 SO_3 的形式释放 S 元素。同步热分析实验表明, 污泥灰样 A 在空气气氛条件下经历了 4 个热力过程, 分别为外在水分蒸发, 白云母脱羟基和结晶水析出, 白云石、方解石和白云母分解以及矿物质熔融和硬石膏分解, 而污泥灰样 B 则表现为 3 个热力过程, 分别为外在水分蒸发, 以晶体转化、非晶体或无定形物质形成为主的微质量损失过程以及硬石膏分解和气相产物释放。灰样在氮气气氛中的热力学特性与空气气氛中相似, 但总质量损失低于空气气氛中的总质量损失。

关键词: 污泥灰; 灰化温度; 热解气氛; 热力学特性; 矿物质转化

中图分类号: TK6 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2019)05-0073-09

Effects of Ashing Temperature and Pyrolysis Atmosphere on Thermodynamic Properties of Sewage Sludge Ash

MU Lin^{1,2}, ZHAO Chen^{1,2}, XU Zhiling^{1,2}, CHEN Canruo^{1,2}, SHANG Yan^{1,2},

ZHAO Liang^{1,2}, YANG Zhuqiang^{1,2}

(1. School of Energy and Power Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116023, China;

2. Key Laboratory of Ocean Energy Utilization and Energy Conservation of Ministry of Education, Dalian

University of Technology, Dalian, Liaoning 116023, China)

Abstract: Microscopic morphology, mineral evolution, thermodynamic properties and potential physicochemical changes of sewage sludge ashes were analyzed in order to investigate the effects of ashing temperatures and atmospheres on the physicochemical and thermodynamic properties of sewage sludge ashes. Results showed that sewage sludge ash has the typical porous structure, which is prone to deform and melt during thermal treatment. The major chemical compositions of the ash samples include SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , CaO , Fe_2O_3 and MgO . The main crystalline phases in the ash samples are quartz, anhydrite, whitlockite, calcium aluminum phosphate, calcium iron phosphate, sillimanite and anorthite. Phosphorus in ash samples has an important effect on

mineral evolution. An excess of phosphate may contend for calcium ions chemically combined with sulphate in the anhydrite, forming calcium phosphate with high melting point and readily decomposable aluminium sulphate, thereby causing decomposition of anhydrite and release of sulphur in the form of SO_2 or SO_3 . The thermal behavior of ash sample A in air atmosphere includes four thermal processes: evaporation of external moisture; dehydroxylation of muscovite and crystal water loss; decomposition of dolomite, calcite and muscovite; and mineral melting and decomposition of anhydrite. While ash sample B illustrates three thermal processes: evaporation of external moisture; crystal transformation or amorphous substance formation; and decomposition of anhydrite and gaseous product release. The thermal behaviors of the ash samples in N_2 atmosphere are similar with those in air atmosphere, while the weight loss in air atmosphere is more significant than in N_2 atmosphere.

Keywords: sewage sludge ash; ashing temperature; pyrolysis atmosphere; thermodynamic property; mineralogical transformation

污水污泥是污水处理的副产物,不仅含有大量的有机物、无机物、营养物质(如 N、P、K),还含有致病微生物以及寄生虫卵等有毒有害物质,因此污泥污染特性和资源化利用的二重性是污泥处理的本质特征^[1]。由于传统污泥处置技术的局限性,采用热化学转化技术处置污泥更具有应用前景^[2],也是我国乃至世界范围内的研究热点^[3]。然而,在污泥热化学转化过程中会产生大量的灰分,如何安全可靠地实现污泥灰的资源化利用是对污泥热化学转化技术提出的新要求。作为一种潜在的可利用资源,污泥灰因其特殊的化学组成、形态和晶体特性,已经在许多领域得到了应用。污泥灰中含有大量的硅铝酸盐成分,不仅可以作为砖瓦加工的原料,还可以用于制造诸如轻质骨料、玻璃陶瓷以及硅酸盐水泥中的凝胶材料或添加剂等^[4]。利用污泥灰制成的价格低廉的氧载体也已经应用于化学链燃烧技术中^[5]。此外,由于农业和轻工业生产中磷的需求量很大,一些研究还致力于从污泥灰,特别是热化学转化处理的污泥灰中回收磷元素,取得了较好的效果^[6]。

因此,热力学特性是污泥灰资源化利用的关键因素。污泥灰在热处理过程中的矿物质转化规律、质量损失特性以及潜在的物理化学过程对研究其热稳定性和资源属性(如磷回收)具有重要意义。从有效利用污泥灰的角度来看,当加热过程处于室温到 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 之间时灰分的利用更为高效,而在更高的温度($>1\ 000\ ^\circ\text{C}$)条件下污泥灰的热力学特性则十分不理想^[7]。一些学者对污泥灰的熔融特性以及物理化学过程进行了研究。Wang 等研究了污泥灰的矿物质演化过程以及主要化学成分对高温烧结的影响特性^[8]。Mu 等利用同步热分析方法研究了工业污

泥灰的熔融特性和热力学机理^[9]。Magdziarz 等采用实验分析与热力学模拟相结合的方式分析了导致污泥灰形成沾污和结渣的基本机理^[10]。此外,Vo-gel 等研究了不同添加剂对污泥灰热化学转化过程的影响规律^[11]。然而,较少有人从污泥灰中磷含量和赋存形态入手,探讨在热化学转化过程中不同反应条件对污泥灰矿物质演变和热力学特性的影响规律。

本文采用扫描电子显微镜、能量色散 X 射线能谱仪、灰熔融分析仪、X 射线衍射仪以及同步热分析等手段和方法,在获得不同灰化温度和热解气氛条件下的污泥灰样化学组成、熔融特征温度、矿物质转化等理化特征参数的基础上,深入探究加热过程中含磷矿物质的迁移和转化规律及其对污泥灰样的质量损失和吸/放热等热力学特性的影响规律。研究结果有助于了解污水污泥灰在热处理过程中的热力学特性,可为污水污泥灰的资源化应用提供理论指导。

1 材料和方法

1.1 材料和灰分的制备

考虑到污泥灰的资源属性,特别是对于磷回收的应用价值,实验所用的污泥灰样(灰样 A 和 B)取自大连市两座不同的污水处理厂,且在磷含量方面具有较大的差异(见 2.2.1 节)。将取得的污泥进行充分风干,为减少风干过程中粉尘污染,将污泥置于防尘罩内。风干后的污泥利用研磨机磨碎,过 100 目筛($\leq 0.154\ \text{mm}$)。污泥灰样的热值分析、工业分析及元素分析见表 1。

从工业应用角度来看,污泥灰的形成及转化通常处于较高的温度范围($700\sim 1\ 000\ ^\circ\text{C}$)^[7],因此参

照 GB/T 28731—2012《固体生物质燃料工业分析方法》,选择 3 个相对较高的灰化温度 T_{ash} ,分别为 700、815 和 900 $^{\circ}\text{C}$,以反映实际的成灰条件。在不少于 30 min 的时间内使灰样缓慢升温至 500 $^{\circ}\text{C}$,并

表 1 污泥灰样的低位发热值、工业分析及元素分析

灰样	低位发热值/ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$w/\%$ (工业分析)				$w/\%$ (元素分析)				
		A_{ad}	V_{ad}	M_{ad}	FC_{ad}	N_{ad}	C_{ad}	S_{ad}	H_{ad}	O_{ad}
A	6 169.32	50.15	42.29	5.42	2.14	2.83	25.94	2.00	4.24	9.42
B	5 962.49	29.62	59.01	3.88	7.49	3.70	42.01	1.52	6.93	12.35

注:M、A、V、FC 分别表示水分、灰分、挥发分、固定碳;下标 ad 表示空气干燥基;O 的质量分数采用差值法计算。

1.2 灰样理化特性分析

灰样的微观形貌采用高分辨率场发射扫描电子显微镜 SU-8000(日本 HITACHI 公司)分析,采用能量色散 X 射线能谱仪 EDX800(上海精谱)确定不同灰化温度下灰样的化学组成。采用自动灰熔融分析仪 5E-AFIII(长沙开元)对不同灰化温度下灰样熔融特征温度进行测定。参考国家标准 GB/T 30726—2014《固体生物质燃料灰熔融性测定方法》对弱还原气氛下灰锥样品的形状变化进行观测。加热温度低于 700 $^{\circ}\text{C}$ 时,升温速率为 15~20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,加热温度高于 700 $^{\circ}\text{C}$ 时,升温速率为 4~6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。分别记录初始变形温度、软化温度、半球温度和流体温度 4 个特征温度。采用 X 射线衍射仪 PANalyticalX’Pert PRO(荷兰 PANalytical 公司)测定灰样的矿物质组成。上述实验至少进行 3 次,以确保实验误差小于 5%或满足标准要求。

1.3 灰样热重特性分析

采用 STA 449 同步热分析仪(德国 NETZSCH 公司)研究污泥灰样加热过程中热稳定特性和潜在的矿物质转变过程。为防止加热过程中因温度梯度过大而影响测量精度,每次实验加入的污泥灰样质量均为 (15 ± 0.5) mg。升温范围为室温至 1 000 $^{\circ}\text{C}$,升温速率取 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。分别采用空气和氮气模拟加热过程的氧化气氛和惰性气氛。气体流量为 100 mL/min,目的是消除污泥灰样与气体间的二次反应。为了减轻载体气体浮力的影响,实验前预先做一次相同条件下的空白实验。在热重实验中,每组实验至少进行 3 次,以保证实验误差小于 5%^[12]。

2 结果与讨论

2.1 污泥灰样形貌

2.1.1 表观形貌 不同灰化温度下灰样 A 和 B 的表观形貌特征见图 1。整体来看,污泥灰样均呈锈

在此温度下保持 30 min;然后在 30 min 内缓慢升温至 700 $^{\circ}\text{C}$ (815 或 900 $^{\circ}\text{C}$),并保持 1 h,直至残余灰样质量稳定。所产生的污泥灰样根据其灰化温度命名,分别为 A700、A815、A900 和 B700、B815、B900。

红色或红棕色,表明 Fe_2O_3 含量较高。由于成灰温度较高($>700^{\circ}\text{C}$),灰样中可燃物质已基本燃尽,残留灰样中几乎不含有有机物^[8]。观察发现,两种污泥样本的表观形貌仍存在一定的差异。灰样 A700 呈疏松的弱黏连结构,当灰化温度增加到 815 或 900 $^{\circ}\text{C}$ 时,灰样呈纹理光滑且致密的粉末状,仅有少量灰粒发生团聚。灰样 B 则在较高灰化温度下出现明显的团聚特征,甚至是热裂纹,表明灰样 B 在 700 $^{\circ}\text{C}$ 时已经烧结,随着灰化温度升高,烧结程度继续增强。此外,灰化温度较高时,灰样 B 的黏附性远高于灰样 A,因此残余物黏附在坩埚底部,难以分离。

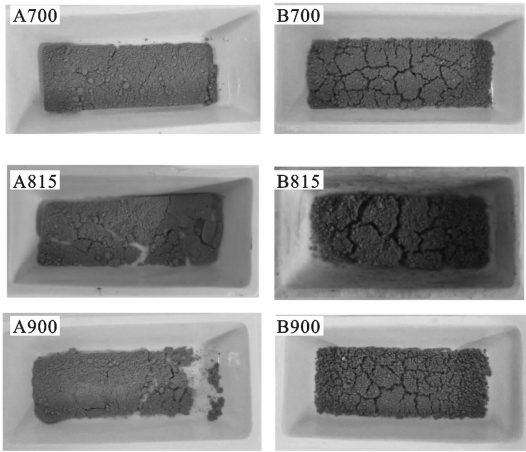


图 1 不同灰化温度下污泥灰样的表观形貌

2.1.2 微观形貌 不同灰化温度下灰样 A 和 B 的微观形貌特征见图 2。灰样 A700 含有大量形状不规则且表面光滑的颗粒,只有少量细小的针状灰粒附着在大灰粒表面。随着灰化温度升高,大尺寸灰粒的骨架结构作用增强,附着在大灰粒上的树突结构发生团聚。当灰化温度升高到 900 $^{\circ}\text{C}$ 时,灰样表面趋于光滑,表明灰样部分熔融。相比于灰样 A700,灰样 B700 的团聚特征更加明显,进一步说明灰样 B 在灰化温度为 700 $^{\circ}\text{C}$ 时已经发生烧结,且灰

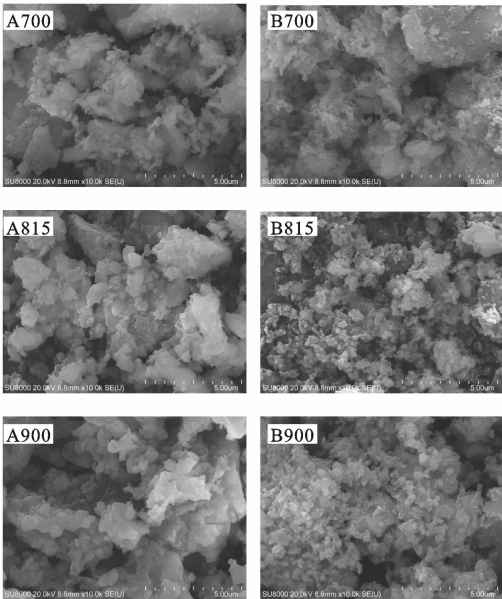


图 2 不同灰化温度下污泥灰样的微观形貌

粒排布松散,颗粒间隙较大。灰化温度升高时,小灰粒团聚成具有烧结和多孔特点的大灰粒。灰化温度达到 900℃时,灰样 B900 的微观形貌呈明显的带有密集纹理的熔融状态,说明呈多孔特性的灰样在热处理过程中极易发生变形和熔融,而表面光滑且具有致密微观结构的灰样则更加稳定和牢固,不易发

生变形^[13]。

2.2 污泥灰样的化学组成

2.2.1 元素组成和分布 污泥灰样的化学成分见表 2。灰样 A 和 B 中 SiO₂ 含量最高,同时还含有较多的 Al₂O₃、CaO、Fe₂O₃ 和 MgO。较高含量的 Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 来源于污水处理过程中所使用的 Al₂(SO₄)₃ 和 Fe₂(SO₄)₃ 等沉淀剂或稳定剂^[8,10]。Ca 和 Mg 是典型的碱土金属,与 K、Na 等相比化学反应活性较低,在热处理过程中主要以金属阳离子的形式与含氧官能团相连,从而提高了碱土金属与 SiO₂ 反应的可能性^[14]。灰样中还含有少量的 Na₂O、K₂O、CoO、NiO、ZnO 和 PbO,即使这些化学成分含量较低,但在污泥灰的资源化应用时,也需要注意诸如沉积和结渣(如 Na₂O、K₂O)以及重金属污染(如 CoO、NiO、ZnO 和 PbO)等问题^[11]。此外,两种灰样中还含有对灰样理化特性有较大影响的 P₂O₅。P₂O₅ 熔点较低(约 569℃),是一种典型的助熔氧化物,会显著地降低灰样熔融特征温度。灰样 A 中 P₂O₅ 的质量分数为 5.17%~5.54%,灰样 B 中 P₂O₅ 的质量分数为 10.17%~12.03%,与工业磷矿($w(P_2O_5)=5\% \sim 40\%$)中的含量相近^[6]。P₂O₅ 的含量和赋存形态会对污泥灰的资源化回收利用产生显著影响。

表 2 污泥灰样的化学成分分析

灰样	灰化温度 /℃	w/%													
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	ZnO	PbO	SO ₃	Cl
A	700	0.57	4.32	15.59	38.24	5.49	1.98	15.96	8.62	0.09	0.10	0.32	0.09	8.43	0.19
	815	1.12	3.35	16.95	40.64	5.54	2.19	15.28	5.59		0.07	0.33	0.14	8.77	0.04
	900	0.79	3.59	14.24	39.74	5.17	1.34	17.54	5.74		0.12	0.16	0.18	11.35	0.07
B	700	2.29	3.85	20.97	36.83	10.56	1.76	8.70	5.19	0.09	0.10	0.22	0.09	9.34	0.01
	815	2.60	4.56	22.44	33.49	12.03	1.97	9.02	5.35	0.12	0.12	0.35	0.29	7.62	0.02
	900	2.09	3.57	18.69	46.79	10.17	1.60	7.97	4.87	0.04	0.06	0.26	0.28	3.58	0.01

2.2.2 熔融特征温度 灰样 A 和 B 的熔融特征温度见表 3。

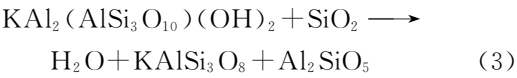
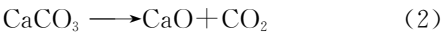
灰化温度较低(700℃)的污泥灰样,其熔融特征温度相对较低,随着灰化温度升高,污泥灰样的熔融特征温度逐渐升高,但是升幅较小,灰样 A815 和 A900 的熔融特征温度仅相差 8~16℃。灰样 B 也表现出了相同的变化趋势,但在相同灰化温度下,灰样 B 的熔融特征温度要低于灰样 A,同时不同灰化温度下灰样熔融特征温度相差也较大,如灰样 B700 和 B815 的熔融特征温度相差 74~104℃,灰样 B815

表 3 污泥灰样的熔融特征温度

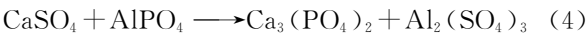
灰样	灰化温度	初始变形温度	软化温度	半球温度	流体温度
A	700	1 043	1 126	1 169	1 207
	815	1 126	1 213	1 245	1 282
	900	1 134	1 222	1 261	1 295
B	700	959	1 017	1 086	1 137
	815	1 033	1 109	1 190	1 223
	900	1 073	1 163	1 202	1 248

和 B900 的熔融特征温度相差 12~54 ℃。这也进一步证实了灰样中 P₂O₅ 能够降低灰样的熔融温度,同时 P₂O₅ 的含量越高,这种趋势也越明显。在污泥灰熔融特性实验中还观察到灰样 B700 出现了受热膨胀再收缩的现象,结合 EDX 结果可知,灰样 B700 中 SO₃ 的质量分数为 9.34%,且随着灰化温度升高而逐渐下降,推测 S 可能以 SO₂ 或 SO₃ 的形式释放,进而导致灰样 B 在灰化过程中出现了明显的烧结现象。

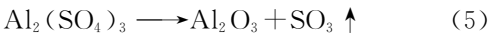
2.2.3 矿物质组成及转化特性 不同灰化温度下灰样矿物质组成分析见图 3,可见灰样 A 中主要的矿物质成分是熔点相对较高的石英 SiO₂(1 650 ℃)和硬石膏 CaSO₄(1 450 ℃)。从 XRD 谱图还可检测到白磷钙石 Ca₃(PO₄)₂、磷酸铝钙 Ca₉Al(PO₄)₇、磷酸铁钙 Ca₉Fe(PO₄)₇、硅线石 Al₂SiO₅ 和钙长石 CaAl₂Si₂O₈。由于本文所选取的灰化温度接近于白云石 CaMg(CO₃)₂、方解石 CaCO₃ 和白云母 KAl₂Si₃O₁₀(OH)₂ 的分解温度,因此这些矿物质的衍射峰非常弱,可能的化学反应如下^[15]



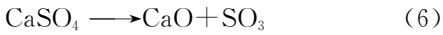
在本文研究的温度范围内,磷酸铝 AlPO₄ 和硬石膏 CaSO₄ 发生复分解反应生成熔点为 1 670 ℃ 的白磷钙石 Ca₃(PO₄)₂^[16] 和高温下易分解的硫酸铝



由于在 770 ℃ 左右时硫酸铝 Al₂(SO₄)₃ 进一步发生分解反应,并使得 S 以 SO₂/SO₃ 的形式释放,因此 XRD 谱图中未检测到硫酸铝



随着灰化温度升高,白磷钙石进一步结合铝离子和铁离子形成磷酸铝(铁)钙,富余的铁则以稳定的氧化铁形式存在,这也与前面的表现形貌和微观形貌观察到的结果一致^[7]。硬石膏的衍射峰在整个灰化温度范围内保持相对稳定,仅在灰化温度为 900 ℃ 时出现了减弱,这与硬石膏的分解温度在 800~1 300 ℃ 之间以及前述复分解反应导致的 S 以 SO₂/SO₃ 形式释放有关^[15],反应式为



灰样 B 的矿物质组成与灰样 A 比较相似,但由于灰样 B 中 P 含量较高,因此在 XRD 谱图中含 P 成分的矿物质衍射峰也更加明显。随着灰化温度升

高,灰样 A 和 B 中硅线石的衍射峰值呈下降趋势,且当灰化温度从 700 ℃ 升高到 815 ℃ 时,钙长石的衍射峰增强,这主要是硅线石和石灰之间发生化学反应所致。当灰化温度进一步升高到 900 ℃ 时,钙长石熔融,衍射峰减弱,形成了低熔点的共晶混合物^[17]。石英、硬石膏等难熔物质在高温条件下起骨架支撑作用,低熔点的共晶混合物黏附在上面,因此未发现明显的玻璃体鼓包。

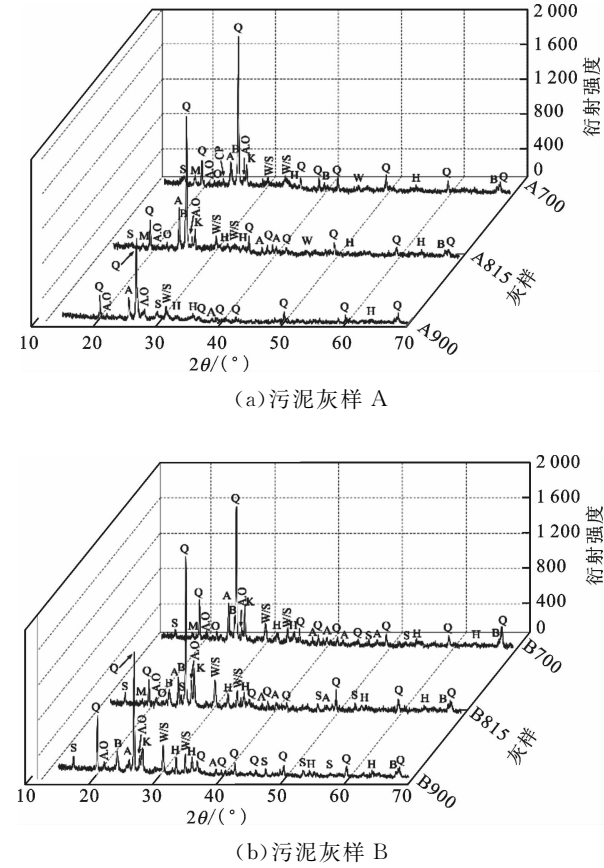


图 3 不同灰化温度下污泥灰样的 XRD 图谱

2.3 污泥灰样的热特性

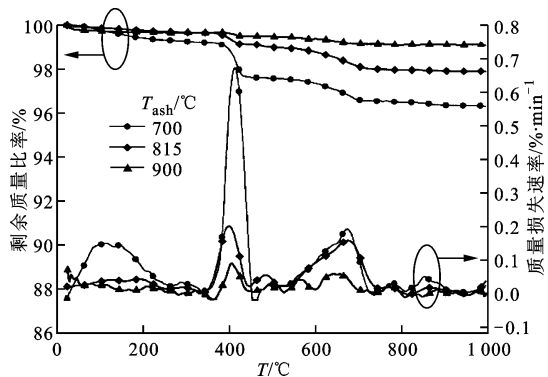
2.3.1 灰化温度对污泥灰样热特性的影响 空气气氛下污泥灰样的 TG-DTG 曲线见图 4a、4b,根据 TG-DTG 曲线可以有效地预测灰样在加热过程中出现的复杂物理化学反应,包括质量损失、晶体转变、矿物质分解、无定形物质形成等^[18]。灰样 A 在空气气氛下的质量损失过程可分为 4 个阶段。第 1 和第 2 阶段分别为室温至 344 ℃ 和 344~513 ℃,对应于样品外在水分蒸发过程,以及白云母的脱羟基和硬石膏脱水过程。第 3 阶段在 513~741 ℃,主要是白云石、方解石和白云母分解,以及在 700 ℃ 附近

时 CO_2 和 SO_2/SO_3 等气相产物的释放。当温度高于 741°C 时(即第4阶段),灰样 A 的 TG-DTG 曲线表现为微弱且连续的波动,说明灰样 A 在高温条件下出现了烧结或熔融现象。灰化温度对灰样质量损失特性和质量损失速率的影响见表 4。灰样 A700 的质量损失为 3.681% ,而灰样 A815 和 A900 的质量损失仅为 2.113% 和 0.889% ,表明较高的灰化温度促进了矿物质的分解和气相产物的释放。

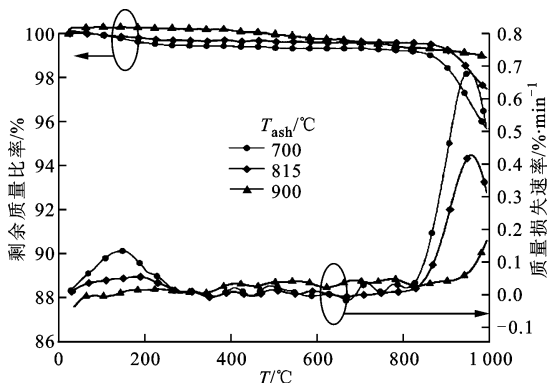
空气气氛下灰样 B 的 TG-DTG 曲线(见图 4b)与灰样 A 的相差较大,整体上可以划分为 3 个热力阶段,从室温至 344°C 主要为外部水分蒸发,在 752°C 至终温的范围内主要为硬石膏分解和气体产物挥发,而在 $344\sim 752^\circ\text{C}$ 之间,灰样质量损失特性则较为缓慢和微弱,表明灰样 B 在此温度范围内的热力学行为主要以晶体转变、非晶体或无定形物质形成为主。不同灰化温度下灰样 B 的总质量损失分别为 4.331% (B700)、 2.511% (B815)、 1.098% (B900)。

根据前面分析可知:灰样 B 中 P_2O_5 的质量分数为 $10.17\%\sim 12.03\%$,远高于灰样 A($5.17\%\sim 5.54\%$),因此对灰样的热力特性和熔融特性影响显著,会在一定程度上降低灰样的熔融特征温度;另一方面,根据 XRD 分析可知,当加热温度高于 850°C 时,过多的磷酸盐离子会优先与硬石膏中的钙离子结合,导致硬石膏的分解以及硫元素以 SO_2/SO_3 形式释放,并形成高熔点的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($1\ 670^\circ\text{C}$)。Elled 等在对污泥和木材共燃过程的 P 与 S 的化学平衡分析中也得出了类似的结论,即磷在燃烧条件下优先与钙结合形成高熔点的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,另一反应产物 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 则在高温作用下进一步分解生成 Al_2O_3 和 SO_2/SO_3 ^[19]。因此,当灰化温度从 700°C 升高到 900°C 时,由于 SO_2/SO_3 的释放而使灰样 B 中 S 的质量分数(以 SO_3 形式)从 9.34% 下降到 3.25% ,这也表现为灰样 B 的 DTG 曲线高温段出现了明显的质量损失现象;在灰样 A 中,由于钙含量较高($w(\text{CaO})=15.28\%\sim 17.54\%$),从而表现为化学结构稳定的磷酸钙和硬石膏共存状态,因此在灰样 A 的 TG-DTG 曲线高温段并未观测到显著的硬石膏分解质量损失现象。同时还可看出,随着灰样中 P 含量的增加,磷酸铝与硬石膏的复分解反应向高温侧偏移,反应程度增强,反应持续时间延长。

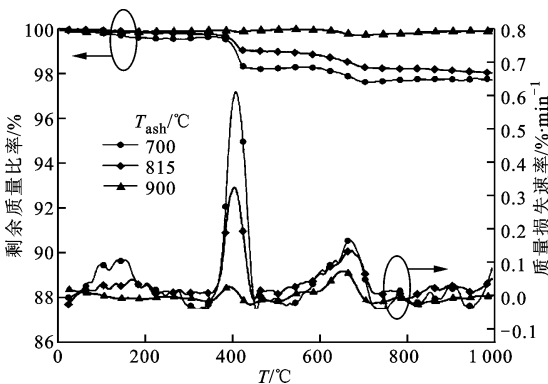
2.3.2 热解气氛对污泥灰样热特性的影响 污泥灰样在氮气气氛下的 TG-DTG 曲线见图 4c、4d,氮气气氛下灰样 A 的 TG-DTG 曲线仍可划分为 4 个热力过程,其中 3 个过程为明显的质量损失过程,每



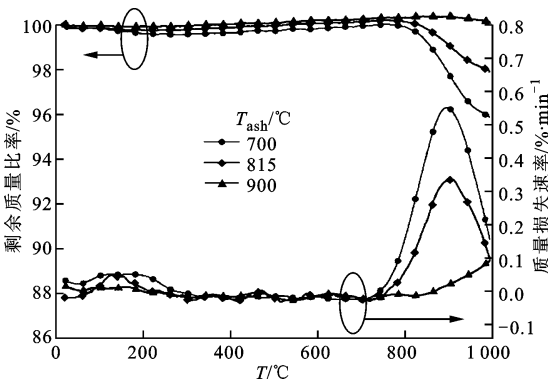
(a) 灰样 A(空气气氛)



(b) 灰样 B(空气气氛)



(c) 灰样 A(氮气气氛)



(d) 灰样 B(氮气气氛)

图 4 不同气氛条件下污泥灰样的 TG-DTG 曲线

表 4 污泥灰样的质量损失特性

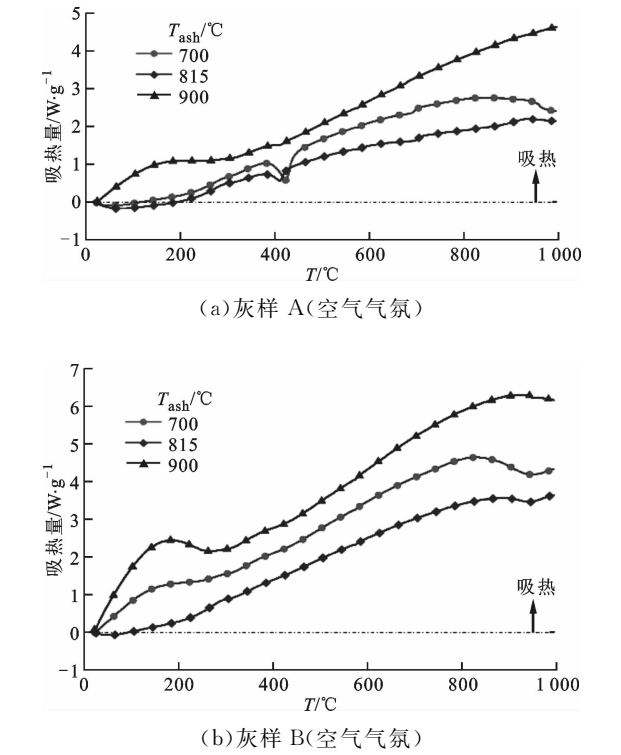
灰样	气氛	第 1 阶段		第 2 阶段		第 3 阶段		第 4 阶段		总质量损失 /%
		温度区间 /℃	质量损失 /%	温度区间 /℃	质量损失 /%	温度区间 /℃	质量损失 /%	温度区间 /℃	质量损失 /%	
A700	空气	室温至	0.778	344.06~	1.653	513.11~	1.013	741.31~	0.227	3.681
A815		344.06	0.349	513.11	0.669	741.31	0.978	995.00	0.117	2.113
A900			0.353		0.196		0.307		0.033	0.889
A700	氮气	室温至	0.332	334.19~	1.357	530.99~	0.535	744.19~	0.060	2.284
A815		334.19	0.176	530.99	0.813	744.19	0.709	995.00	0.224	1.922
A900			0.000		0.040		0.144		0.000	0.184
B700	空气	室温至	0.558	344.93~	0.161	752.19~	3.612			4.331
B815		344.79	0.340	752.19	0.045	995.00	2.126			2.511
B900			0.000		0.464		0.634			1.098
B700	氮气	室温至	0.385	354.21~	0.000	742.21~	3.745			4.130
B815		354.21	0.163	742.21	0.000	995.00	1.961			2.124
B900			0.000		0.000		0.000			0.000

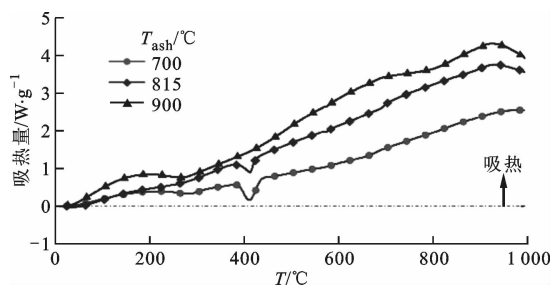
个质量损失过程的分解机理与其在空气气氛中的基本一致,但各阶段的质量损失和质量损失速率均低于空气气氛条件下的质量损失和质量损失速率。灰样 B 在氮气气氛下的热力过程也表现出相似的过程。这表明反应气氛中的 O₂ 对灰样中矿物质转化过程,特别是分解过程具有促进作用,因而增加了灰样的质量损失,而在氮气气氛下灰样的质量损失过程则受到一定程度的抑制^[20]。

灰样 A700、A815、A900 在氮气气氛下的总质量损失分别为 2.284%、1.922% 和 0.184%;灰样 B700 和 B815 的总质量损失分别为 4.130% 和 2.124%,而灰样 B900 在整个加热过程的总质量损失几乎为 0。同步热分析实验表明,随着加热温度升高,当达到 900℃ 左右时,灰样中矿物质已基本保持稳定,不易发生分解,而主要以熔融或共晶转变为主。

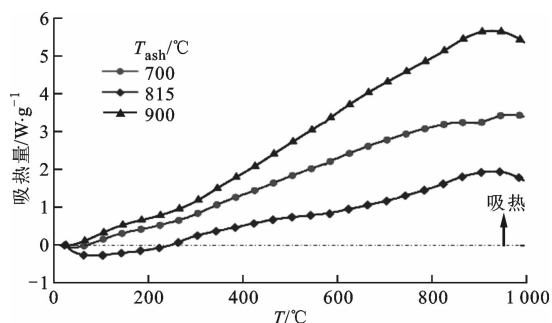
采用差示扫描量热(DSC)分析技术对不同热解气氛下污泥灰样的吸热/放热特性进行研究,见图 5。由于污泥灰样具有复杂的化学成分和晶体/非晶体结构,因此在加热过程中会出现由不同类型的物理化学反应导致的热效应相互叠加的现象,从而使得对 DSC 曲线峰值及其相互作用关系的判定变得更加困难。总体上可看出,不同热解气氛下污泥灰样 DSC 曲线的总体趋势均是朝着吸热方向发展。这表明污泥灰样在加热过程中,主要的理化反应以晶格转变、矿物质分解以及非晶物质形成等典型吸热反应为主。

综合 TG-DTG 曲线(图 4a、4c)和 DSC 曲线(图 5a、5c)可知,灰样 A700 和 A815 的 DSC 曲线被划分为两个吸热过程,分界点出现在 410~423℃ 之间,这主要是由于矿物质结晶或被氧化所致。第 1 个吸热阶段对应矿物质的脱羟基和结晶水的蒸发过程,与 DTG 曲线的变化趋势一致。第 2 个吸热阶段对应的矿物质演化过程为白云石、方解石和白云母的分解和熔融过程。Boycheva 等认为,从室温至





(c) 灰样 A(氮气气氛)



(d) 灰样 B(氮气气氛)

图5 不同气氛条件下污泥灰样的 DSC 曲线

200 °C 所对应的结晶水和气体的脱附以及从 675 ~ 950 °C 所对应的玻璃体化和分解是吸热反应,而 200 ~ 675 °C 对应的氧化和结晶过程为放热反应^[7],与 DSC 曲线显示的热效应一致。灰样 B700 和 B815 的 DSC 曲线并没有出现明显的两个吸热过程,这主要与两种污泥灰样化学成分的差异和矿物质转变过程有关。此外,灰样 A900 和 B900 的 DSC 曲线上没有观测到分界点(放热反应),主要是因为较高的灰化温度下,污泥灰样中的大部分矿物质已经完全结晶或被氧化,因此潜在的结晶或氧化过程被削弱。

3 结 论

本文对不同灰化温度和热解气氛条件下污泥灰样的理化特性和热力学特性进行了研究,得到以下结论。

(1) 所有灰样均呈铁锈色或红褐色,说明无机矿物质 Fe_2O_3 含量较高。由微观形貌观测可见,污泥灰样呈典型的多孔特性,因此在加热过程中易发生变形和熔融。

(2) 灰样的主要成分为 SiO_2 、 P_2O_5 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 和 MgO ,主要晶体组成为石英、硬石膏、白磷钙石、磷酸铝钙、磷酸铁钙、硅线石和钙长石。根据对污泥灰矿物质转化过程的分析可知,污泥灰中的磷元素及其含量对污泥灰含磷矿物质的转

化过程和污泥灰的热力学特性有显著影响。灰样中过量的磷酸盐(如灰样 B)能够与硬石膏中和硫酸盐结合的钙离子反应,形成难熔的磷酸钙以及高温下易分解的硫酸铝,从而导致硬石膏的分解以及 S 以 SO_2/SO_3 形式挥发。

(3) 同步热分析实验表明,污泥灰样 A 在空气气氛条件下经历了 4 个热力过程,分别为外在水分蒸发,白云母脱羟基和结晶水损失,白云石、方解石和白云母分解以及矿物质熔融和硬石膏分解,而污泥灰样 B 则表现为 3 个热力过程,分别为外在水分蒸发,以晶体转变、非晶体或无定形物质形成为主的微质量损失过程以及硬石膏分解和气相产物释放。灰样在氮气气氛下的热力学特性与空气气氛相似,但总质量损失低于空气气氛下的总质量损失。

参考文献:

- [1] MULCHANDANI A, WESTERHOFF P. Recovery opportunities for metals and energy from sewage sludges [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 215: 215-226.
- [2] 李复生, 高慧, 耿中峰, 等. 污泥热化学处理研究进展 [J]. *安全与环境学报*, 2015, 15(2): 239-245.
LI Fusheng, GAO Hui, GENG Zhongfeng, et al. Progress in research of thermochemical treatment of sewage sludge [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2015, 15(2): 239-245.
- [3] ZHANG Quanguo, HU Jianjun, LEE D J, et al. Sludge treatment: current research trends [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 243: 1159-1172.
- [4] LYNN C J, DHIR R K, GHATAORA G S. Sewage sludge ash characteristics and potential for use in bricks, tiles and glass ceramics [J]. *Water Science Technology*, 2016, 74: 17-29.
- [5] KSEPKO E. Sewage sludge ash as an alternative low-cost oxygen carrier for chemical looping combustion [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 116: 1395-1407.
- [6] LI Rundong, ZHANG Ziheng, LI Yanlong, et al. Transformation of apatite phosphorus and non-apatite inorganic phosphorus during incineration of sewage sludge [J]. *Chemosphere*, 2015, 141: 57-61.
- [7] BOYCHEVA S, ZGUREVA D, VASSILEV V. Kinetic and thermodynamic studies on the thermal behaviour of fly ash from lignite coals [J]. *Fuel*, 2013, 108(2): 639-646.
- [8] WANG Liang, SKJEVRACK G, HUSTAD J E, et al. Sintering characteristics of sewage sludge ashes at ele-

- vated temperatures [J]. *Fuel Process Technol*, 2012, 96: 88-97.
- [9] MU Lin, CAI Jingcheng, CHEN Jianbiao, et al. Further study on ash deposits in a large-scale wastewater incineration plant: ash fusion characteristics and kinetics [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29: 1812-1822.
- [10] MAGDZIARZ A, WILK M, GAJEK M, et al. Properties of ash generated during sewage sludge combustion: a multifaceted analysis [J]. *Energy*, 2016, 113: 85-94.
- [11] VOGEL C, KRÜGER O, ADAM C. Thermochemical treatment of sewage sludge ash with sodium additives under reducing conditions analyzed by thermogravimetry [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 123: 1045-1051.
- [12] 尹洪超, 陈建标, 蔡景成, 等. 炼化废液与褐煤混合物共热解特性及动力学分析 [J]. *热科学与技术*, 2016, 15(3): 227-235.
- YIN Hongchao, CHEN Jianbiao, CAI Jingcheng, et al. Co-pyrolysis characteristics and kinetics analysis of refining and chemicals waste water, lignite and their blends [J]. *Journal of Thermal Science and Technology*, 2016, 15(3): 227-235.
- [13] LIU Bo, HE Qihui, JIANG Zihao, et al. Relationship between coal ash composition and ash fusion temperatures [J]. *Fuel*, 2013, 105: 293-300.
- [14] 杨燕梅, 张海, 吴玉新, 等. 不同灰化温度下准东煤碱/碱土金属的析出特性 [J]. *燃烧科学与技术*, 2015, 21(4): 297-300.
- YANG Yanmei, ZHANG Hai, WU Yuxin, et al. Release of alkali/alkaline earth metal species in Zhundong coal at different ashing temperatures [J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2015, 21(4): 297-300.
- [15] VASSILEV S V, BAXTER D, VASSILEVA C G. An overview of the behaviour of biomass during combustion: part II Ash fusion and ash formation mechanisms of biomass types [J]. *Fuel*, 2014, 117: 152-183.
- [16] ATIENZA-MARTÍNEZ M, GEA G, ARAUZO J, et al. Phosphorus recovery from sewage sludge char ash [J]. *Biomass & Bioenergy*, 2014, 65: 42-50.
- [17] 赵磊, 王长安, 朱晨钊, 等. 灰化方式和温度对新疆高碱煤灰理化特性的影响 [J]. *西安交通大学学报*, 2018, 52(8): 139-145.
- ZHAO Lei, WANG Chang'an, ZHU Chenzhao, et al. Effects of ashing method and temperature on the ash physicochemical properties of high-alkali coals in Xinjiang [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2018, 52(8): 139-145.
- [18] FANG Xiang, JIA Li. Experimental study on ash fusion characteristics of biomass [J]. *Bioresouce Technology*, 2012, 104: 769-774.
- [19] ELLED A L, ÅMAND L E, LECKNER B, et al. Influence of phosphorus on sulphur capture during co-firing of sewage sludge with wood or bark in a fluidised bed [J]. *Fuel*, 2006, 85: 1671-1678.
- [20] 姚锡文, 许开立. 灰化温度及热解气氛对生物质灰灼烧失重特性的影响 [J]. *农业工程学报*, 2015, 31(24): 250-255.
- YAO Xiwen, XU Kaili. Influence of ashing temperature and pyrolysis atmosphere on weight loss properties of biomass ash obtained by combustion [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2015, 31(24): 250-255.

[本刊相关文献链接]

- 杨启容, 邹瀚森, 魏鑫, 等. 天然橡胶热解产物反应机理研究. 2019, 53(1): 114-121. [doi:10.7652/xjtuxb201901015]
- 要雅姝, 温渡, 周屈兰, 等. 高温水蒸气氛围中煤燃烧特性研究. 2018, 52(12): 84-92. [doi:10.7652/xjtuxb201812013]
- 陶子宸, 王长安, 王鹏乾, 等. 半焦富氧燃烧扩散效应研究. 2018, 52(9): 155-161. [doi:10.7652/xjtuxb201809021]
- 李艳, 谭厚章, 王学斌, 等. 生物质高温热解气、液、固三相产物及碳烟生成特性. 2018, 52(1): 61-68. [doi:10.7652/xjtuxb201801010]
- 田丽萍, 徐晗, 龚小炜, 等. 多端口进料微型管式重整制氢反应器性能研究. 2017, 51(11): 29-35. [doi:10.7652/xjtuxb201711005]
- 王长安, Justin K. WATSON, Enette LOUW, 等. 耦合堆垛与孔径分布的高碱金属煤焦分子建模方法. 2017, 51(9): 1-10. [doi:10.7652/xjtuxb201709001]
- 范鲁艳, 汪安东, 曲大为, 等. 重型柴油机固态铵选择性催化还原系统铵盐热解及动力学特征研究. 2017, 51(9): 44-53. [doi:10.7652/xjtuxb201709007]
- 马志豪, 贾义, 李智博, 等. 单滴燃料高压着火与燃烧特性的试验研究. 2017, 51(5): 95-101. [doi:10.7652/xjtuxb201705014]

(编辑 荆树蓉)