

# 污泥热解工艺参数对残渣吸附性能的影响

吴迪, 徐文英\* (同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

**摘要** [目的] 优化污泥热解工艺条件及增强污泥热解残渣对小分子的吸附性能。[方法] 设置不同的温度、保温时间及含水率条件, 对污泥进行热解, 测定不同条件下得到的热解残渣的失重率、热值、碘吸附值、亚甲基蓝吸附值等指标。[结果] 污泥中有机质发生热解反应的主要温度为 350 ~ 550 °C; 温度越高, 热解剩余残渣率和残渣热值越低, 污泥热解越充分; 在 450 °C 时, 污泥热解残渣的吸附性能最好。当保温时间延长到 60 min 以后, 对热解结果的影响不大, 从节能的角度考虑, 保温时间应设定为 60 min。当含水率增加到 50% 以后, 对热解结果的影响不大, 从节能的角度考虑, 应将污泥含水率控制在 50% 之内。[结论] 该研究为污泥无害化与资源化处理提供了参考依据。

**关键词** 热解残渣; 失重率; 热值; 碘吸附值; 亚甲基蓝吸附值

**中图分类号** S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)01-00256-04

## Effects of Sludge Pyrolysis Parameters on Residue Adsorption Performance

WU Di et al (School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092)

**Abstract** [Objective] To optimize pyrolysis techniques and strengthen small molecule adsorption performance by sludge pyrolysis residue. [Method] Setting different temperature, holding time and moisture content, the sludge was pyrolyzed. The weight loss rate, calorific value, iodine adsorption value and methylene blue adsorption value of the pyrolysis residue which is obtained under different conditions were determined. [Result] The organic matter in the sludge is pyrolysed in the temperature range from 350 to 550 °C; The higher the temperature, the lower the remaining residue rate and the calorific value of the pyrolysis residue, and the sludge is pyrolyzed more completely; At the pyrolysis temperature of 450 °C, the adsorption properties of the pyrolysis residue is preferably; When the holding time is extended to 60 min, the effect on the results of the pyrolysis is limited, so considering from the perspective of energy saving, the holding time should be set to 60 minutes; When the moisture content is extended to 50%, the effect on the results of the pyrolysis is limited, so from the perspective of thermal energy, the moisture content of the sludge should be controlled within 50%. [Conclusion] The study provides reference basis for sludge harmless and resource treatment.

**Key words** Pyrolysis residue; Weight loss rate; Heat value; Adsorption value of iodine; Adsorption value of methylene blue

热解又叫干馏、热分解或炭化, 是有机物在隔氧条件下加热分解的过程。热解原理应用于工业生产已有很长的历史, 木材和煤的干馏、重油裂解生产各种燃料油等早已为人们所知。但将热解原理应用于固体废物处理, 还属现代开发之工艺<sup>[1]</sup>。污泥热解工艺<sup>[2]</sup>是在高温缺氧条件下将蒸馏和热分解融为一体。首先使污泥转变成气固两种相态物质, 气体通过冷凝分离转化为气、液两种相态, 最终将污泥转变为气体、液体和固体 3 种相态物质, 实现其水分和石油烃污染物的有效分离, 从而实现无害化与资源化。污泥热解法处理因效率高、处理彻底、二次污染少等优点, 已受到研究者的广泛关注<sup>[3-7]</sup>, 但研究主要集中在制油效果、油品组成和热解特性与特征等方面。笔者以优化城市污泥的热解工艺参数及增强污泥热解残渣对小分子的吸附能力为目的, 通过试验考察了温度、保温时间及污泥含水率 3 个因素对热解残渣吸附性质<sup>[8]</sup>的影响, 以期为污泥的无害化与资源化处理提供参考依据。

## 1 材料与与方法

**1.1 试验样品及特点** 试验样品为上海市某污水厂污水处理的脱水污泥, 外观呈灰黑色粘稠膏状固体, 每次试验样品为 20 g。试验样品的工业分析数据: 含水率 64.82%, VSS 12.41%, 灰分率 21.31%, 固定碳 1.46%。

## 1.2 试验装置及试验步骤

**1.2.1 试验装置。** 试验装置为真空管式炉, 由加热管、控制系统、载气系统及尾气处理系统等构成, 如图 1 所示。

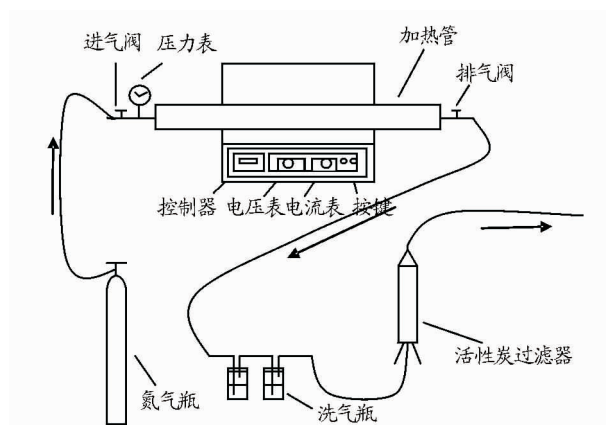


图 1 试验装置示意图

**1.2.2 试验方法。** 将污泥加入热解系统内进行热解, 热解完成后, 对热解残渣失重率、热值、碘吸附值、亚甲基蓝吸附值等几个指标进行测量。该试验分为两个阶段: 污泥热解阶段和指标测量阶段。

**1.2.2.1 污泥热解阶段。** 称取粒径为 5 ~ 7 目的污泥颗粒 20 g (精确至 0.000 1 g) 装填于刚玉舟后, 将刚玉舟放入真空管式炉内, 往真空管式炉内通入纯度为 99.9% 以上的  $N_2$ , 并使炉内气压达到 0.2 MPa, 关闭进气和排气气阀, 在控制系统中设定热解终温、升温速率及保温时间。启动设备开始热解, 反应过程中不断打开排气阀放气, 使管式真空炉内的压力维持在 0.2 MPa。反应产生的气体通过盛有饱和 NaOH 溶

**作者简介** 吴迪 (1986 -), 男, 河南登封人, 硕士研究生, 研究方向: 污泥热解处理, E-mail: woody006@126.com。\* 通讯作者, 副教授, 博士后, 从事废水中难降解化合物化学降解研究。

**收稿日期** 2012-11-05

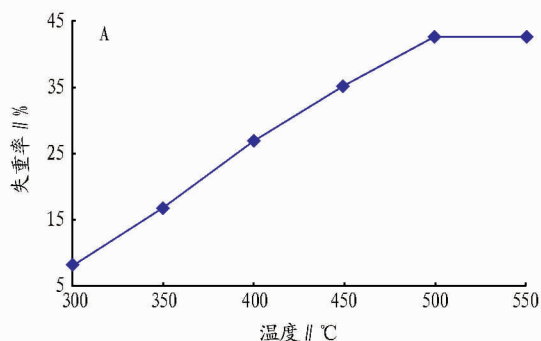
液的洗气瓶及装有活性炭的过滤装置后排入大气。反应终止后,取出刚玉舟并清理真空管式炉。

**1.2.2.2 指标测量阶段。**对热解残渣失重率、热值、碘吸附值、亚甲基蓝吸附值等几个指标进行测量。其中,碘吸附值测定参照《木质活性炭试验方法碘吸附值的测定》(GB/T 12496.8-1999);亚甲基蓝吸附值测定参照《木质活性炭试验方法亚甲基蓝吸附值的测定》(GB/T 12496.10-1999)。

## 2 结果与分析

**2.1 温度对热解反应的影响** 设定温度为 300~550 °C,温度梯度为 50 °C,升温速度为 5 °C/min,保温时间为 45 min,进行热解试验。

**2.1.1 温度对热解残渣失重率及热值的影响。**热解残渣失



重率和热值随温度变化曲线如图 2 所示(污泥失重率以干基计算)。污泥中的挥发分主要包括脂肪族化合物、蛋白质及糖类化合物。200~450 °C 的温度范围内,主要发生脂肪族化合物蒸发,300 °C 以上发生蛋白质转化,390 °C 以上开始糖类化合物的转化<sup>[9]</sup>。由图 2 可知,当温度低于 350 °C 时,污泥中的蛋白质及糖类化合物转化量较少,因此污泥的失重率曲线及残渣热值曲线变化较缓。350~500 °C 的阶段内,污泥中的蛋白质及糖类化合物开始发生转化,污泥中的有机质迅速减少,因此污泥的失重率曲线及残渣热值曲线变化较快。当温度高于 500 °C 时,污泥中的挥发分基本热解完全,污泥残渣的质量及热值趋向稳定,因此污泥的失重率曲线及残渣热值曲线变化又趋缓。

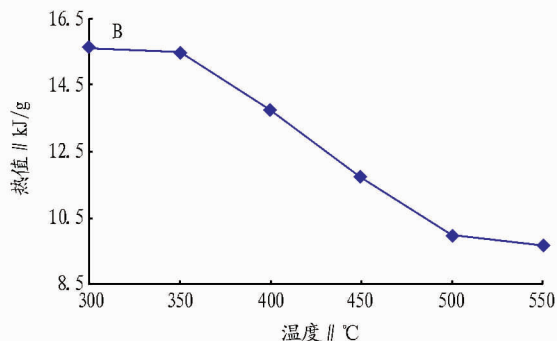


图 2 热解失重率(A)与热解残渣热值(B)随温度变化曲线

**2.1.2 温度对热解残渣碘吸附值及亚甲基蓝吸附值的影响。**碘吸附值主要用来表征吸附材料对液体物质的吸附能力及其微孔结构。亚甲基蓝吸附值主要用来表征吸附材料的脱色能力和中大孔孔容积。污泥热解残渣内部的众多孔隙主要是由污泥中有机物裂解并挥发而形成的。在温度低于 450 °C 的情况下,残渣中较难分解的大分子有机物开始分解成小分子有机物,并暂时堵塞了部分中大孔,热解终温升高使得微孔结构继续发展,更多的微孔张开,同时也有部分的中大孔转化成了微孔。热解终温升高到 450 °C 时,污泥热解较为彻底,低分子有机物已基本分解完全,微孔结构也有了充分的发展,此时总孔容积达到最大。热解终温达到 550 °C 时,污泥热解残渣中可

能发生一定的烧结现象,导致小部分微孔又转化为中大孔,故微孔数目有一定程度的减小,而中大孔有所增多<sup>[8]</sup>。由图 3 可知,温度低于 450 °C 时,由于微孔数目增多,大中孔数目减少,碘吸附值逐渐升高,亚甲基蓝吸附值逐渐降低;热解终温升高到 450 °C 时,污泥热解残渣总孔容积达到最大,因此,在 450 °C 时,污泥残渣的碘吸附值达到最大,亚甲基蓝吸附值最小;热解终温达到 550 °C 时,由于污泥热解残渣的烧结现象,导致微孔数的减小和中大孔的增多,因此,污泥热解残渣的碘吸附值又有所降低,而亚甲基蓝吸附值又有所回升。结合图像可知,在 450 °C 的热解条件下,残渣吸附小分子的能力最佳。所以,从热解残渣对小分子的吸附性能角度考虑,450 °C 是污

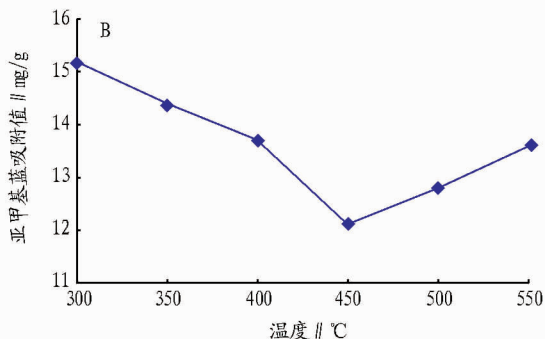
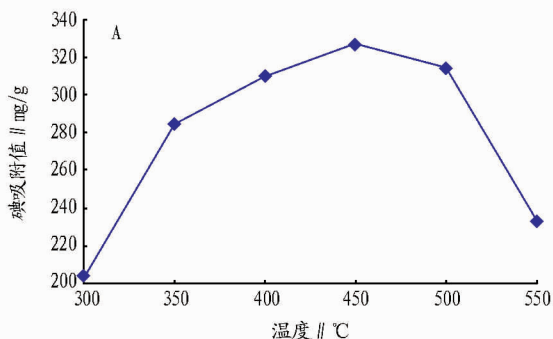


图 3 污泥热解残渣碘吸附值(A)与亚甲基蓝吸附值(B)随热解终温的变化

泥的最佳热解温度。

**2.2 保温时间对热解反应的影响** 将干燥污泥在保温时间为 45~90 min(时间梯度为 15 min),温度为 450 °C,升温速度为 5 °C/min 的试验条件下进行热解试验。

**2.2.1 对热解残渣失重率及热值的影响。**当热解处于保温阶段时,随着保温时间的延长,二次反应加剧,裂解生成气相产物和缩合生成固相产物的速率增加,颗粒内部的有机质的热解反应仍在进行<sup>[10]</sup>。由图 4 可知,随着保温时间的延长,

污泥颗粒内部的有机质仍在进行热解,因此,热解残渣失重率仍逐渐升高,热解残渣热值逐渐降低。当保温时间达到60

min时,二次反应结束,污泥颗粒内部的有机质热解完全,污泥失重率及残渣热值曲线趋向平缓。

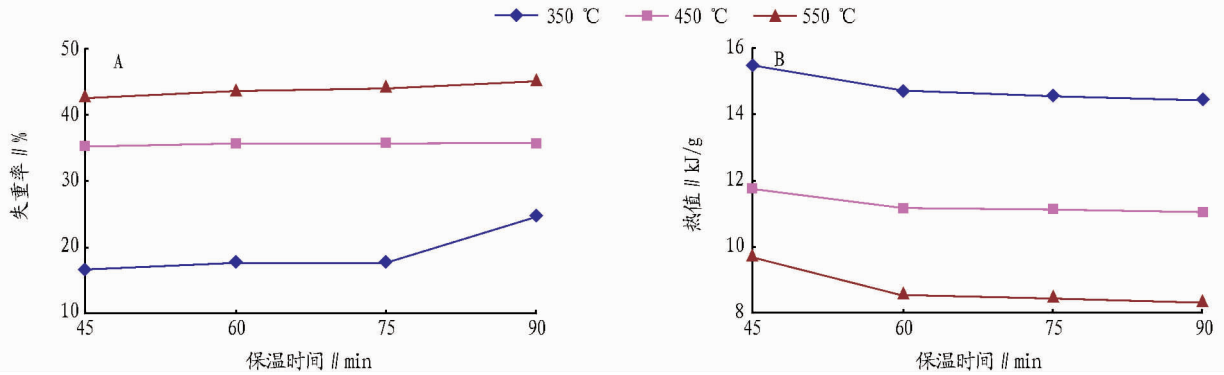


图4 污泥热解残渣失重率(A)与热值(B)随保温时间的变化

2.2.2 对热解残渣碘吸附值及亚甲基蓝吸附值的影响。与“2.2.1”所述类似,由于随着保温时间的延长,二次反应加剧,裂解生成气相产物和缩合生成固相产物的速率增加,使得微孔结构继续发展,大中孔结构继续减少。当保温时间达到一定值时,污泥内部热解完全,继续延长保温时间时,微孔结构与大中孔结构不再变化。由图5可知,在热解终温相同

的情况下,随着保温时间的延长,污泥热解残渣碘吸附值逐渐升高,亚甲基蓝吸附值逐渐减小,但在60 min之后,残渣碘吸附值升高及亚甲基蓝吸附值减小的趋势减缓。说明在60 min之后,残渣内部微孔数目随保温时间的延长而减少,保温60 min时,污泥在该温度下的热解反应已比较充分。从节能的角度考虑,保温时间可以设定为60 min。

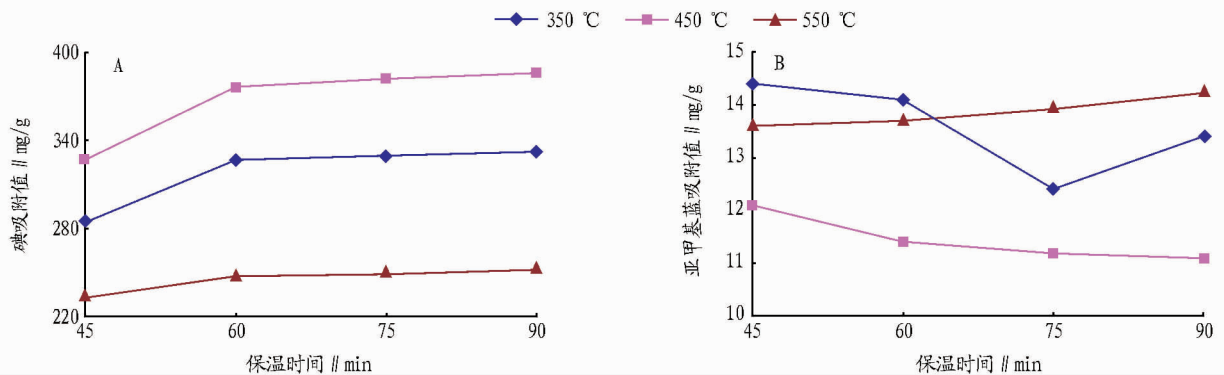
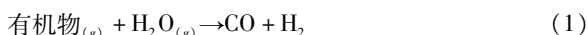


图5 污泥热解残渣碘吸附值(A)与亚甲基蓝吸附值(B)随保温时间的变化

2.3 污泥含水率对热解反应的影响 将含水率分别为0%~70% (含水率梯度为10%)的污泥在热解终温为450 °C,保温时间为45 min,升温速率为5 °C/min的试验条件下进行热解试验。

2.3.1 对热解残渣失重率及热值的影响。对含水污泥热解残渣进行分析时发现,污泥含水率为10%~60%时,污泥残渣均为干燥固体;污泥含水率为70%时,污泥残渣仍有30%左右的含水率。有研究表明,污泥所含水分在高温热化学过程中可转化为水蒸气分别与热解产物和焦炭发生蒸气重整反应及气化反应,从而促进污泥有机质的热解,有利于H<sub>2</sub>等气体的生成<sup>[11]</sup>。



由图6可知,当污泥含水率低于60%时,随着污泥含水率的升高,污泥热解残渣的失重率逐渐增大,热值逐渐减少,说明在此范围内提高污泥的含水率能够促进污泥热解。

由于温度从污泥颗粒表面传递到颗粒内部所需时间较长,当污泥含水率达到60%时,在有限的热解时间内,污泥颗粒内部的温度未能达到热解终温,因此,污泥内的有机质未充分热解。此时提高污泥含水率对污泥热解会起到抑制作用,造成污泥热解残渣的失重率突然减小及热值突然增大的现象。

2.3.2 对热解残渣碘吸附值及亚甲基蓝吸附值的影响。与“2.3.1”所述类似,污泥中的少量水分可以与污泥中的有机质发生反应,促进污泥的热解<sup>[11]</sup>。因此,与干燥污泥相比,在相同温度下含水污泥残渣中的微孔结构更多,大中孔结构更少。由图7可知,当含水率在10%以内时,随着污泥含水率的提高,污泥热解残渣的碘吸附值逐渐增大,亚甲基蓝吸附值逐渐减小,说明此时水分对热解反应起促进作用。当含水率高于10%时,由于传热的缘故<sup>[10]</sup>,污泥内部颗粒未充分热解。污泥裂解越不充分,热解残渣中残留的有机物越多,表面残留的活性官能团也越多<sup>[8]</sup>,从而造成了污泥热解残渣的碘吸附值逐渐减小,亚甲基蓝吸附值逐渐增大的现象。

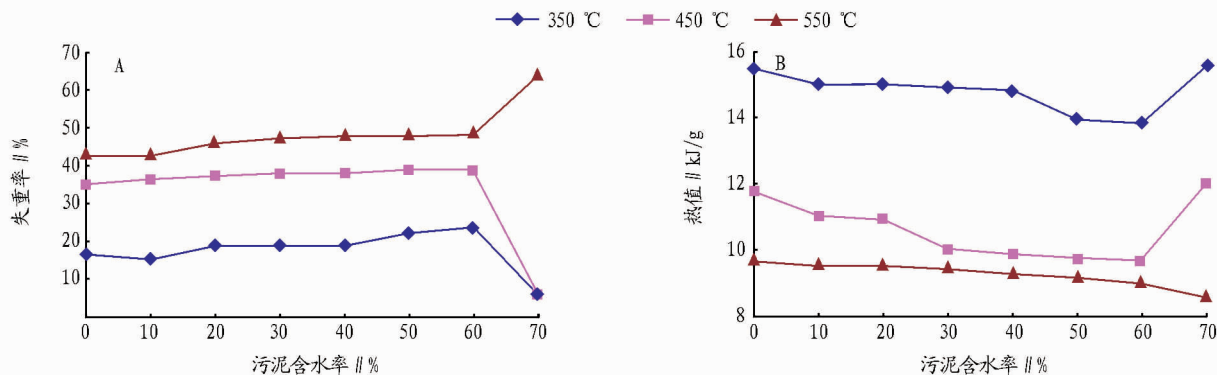


图6 污泥热解残渣失重率(A)与热值(B)随污泥含水率的变化

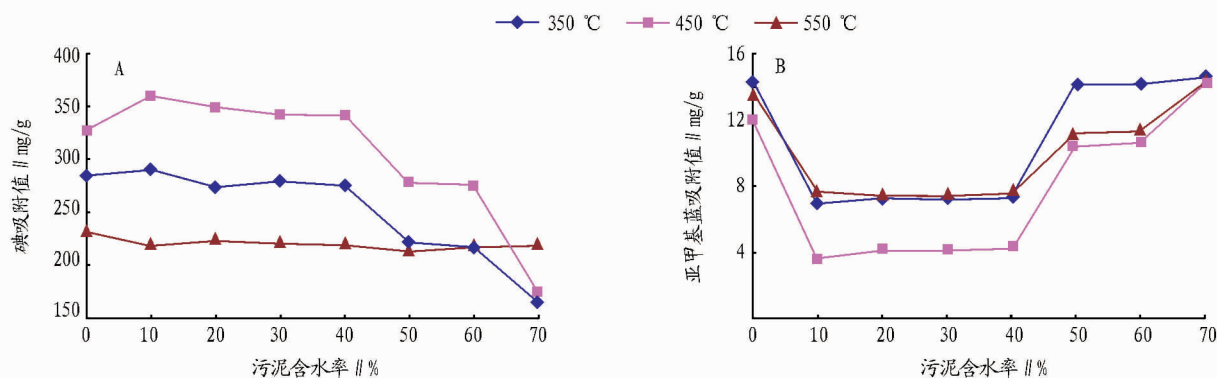


图7 污泥热解残渣碘吸附值(A)与亚甲基蓝吸附值(B)随污泥含水率的变化

### 3 结论

(1) 温度在 300 ~ 500 °C 时对试验样品热解反应有较大影响。温度越高,热解残渣率和残渣的热值越低,热解越充分;试验污泥在 300 ~ 550 °C 的温度范围内发生有机质的热解反应,但主要热解反应集中在 350 ~ 500 °C。在 450 °C 的热解条件下,残渣的微孔结构最多,吸附性能最佳。从残渣的吸附性能角度考虑,450 °C 是污泥的最佳热解温度。

(2) 随着保温时间的延长,热解残渣率和残渣的热值逐渐降低,污泥热解越充分。但延长保温时间需要消耗大量的热能与燃料,且 60 min 之后,热解残渣率、残渣的热值及残渣的吸附性能变化量较小,因此在工业应用中可以将热解的保温时间控制在 60 min 以降低能耗。

(3) 污泥含水率对热解残渣率、残渣热值及残渣的吸附性能均有显著影响。含水率为 10% 时,残渣的微孔结构数量最多,大孔结构数量最少。在 60% 的含水率以内,含水率越高,热解失重率越高,热解残渣的热值越低,热解越充分。但由于水分蒸发需要消耗热能与燃料,因此在工业上应尽量降

低原料污泥的含水率以节省成本。

### 参考文献

- [1] 吴芳云,陈进富,赵朝成,等. 石油环境工程[M]. 北京:石油工业出版社,2002.
- [2] 王万福,何银花. 含油污泥热解处理与利用研究[J]. 石油规划设计,2008,19(6):24-27.
- [3] 王琼,邹鹏. 污水污泥的热解处理[J]. 再生资源研究,2004(4):38-41.
- [4] 匡少平,吴信荣. 含油污泥的无害化处理与资源化利用[M]. 北京:化学工业出版社,2009.
- [5] 陈爽,刘会娥,郭庆杰. 含油污泥热解特性和动力学研究[J]. 石油炼制与化工,2007,38(7):50-53.
- [6] 朱开金,马忠亮. 污泥处理技术及资源化利用[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [7] LIU J G,JIANG X M,ZHOU L S, et al. Pyrolysis treatment of oil sludge and model free kinetics analysis [J]. Journal of Hazardous Materials,2009,161(2/3):1208-1215.
- [8] 沈伯雄,张增辉,李力,等. 热解终温对污泥热解残渣特性的影响[J]. 环境污染与防治,2011(2):7-11.
- [9] 王琼,邹鹏. 污水污泥的热解处理[J]. 再生资源研究,2004(4):38-41.
- [10] EL-AMIN M F,SUN S Y. Combined Effect of Magnetic Field and Thermal Dispersion on a Non-Darcy Mixed Convection[J]. Journal of Thermal Science,2011,20(3):276-282.
- [11] 熊思江,章北平,玉东科,等. 干燥污泥与含水污泥的热解动力学研究[J]. 华中科技大学学报:自然科学版,2011(2):124-128.

(上接第 209 页)

(3) 槽后较强冷空气的不断南下,利于寒潮天气的爆发。

(4) 500 hPa 负涡度带的一次次南下影响,可据此判断冷空气的影响时间和强度。

### 参考文献

- [1] DING Y H. Build-up, air mass transformation and propagation of Siberian high and its relation to cold surge in East Asia[J]. Meteor Atmos Phys, 1990,44:281-292.
- [2] 王遵亲,丁一汇. 近 53 年中国寒潮的变化特征及其可能原因[J]. 大气

科学,2006,30(6):1068-1076.

- [3] 张培忠,陈光明. 影响中国寒潮冷高压的统计研究[J]. 气象学报,1999,57(4):493-501.
- [4] ZHAO M,FAN Q H,ZHAN L G, et al. Analysis on the temporal and spatial characteristics and causes of cold wave in Qinhuangdao[J]. Meteorological and Environmental Research,2011,2(5):12-15.
- [5] 樊明,冯军,尚学军. “2001. 4. 9”寒潮天气形成过程分析[J]. 气象,2002,28(3):54-55.
- [6] 许爱华,乔林,詹丰兴,等. 2005 年 3 月一次寒潮天气过程的诊断分析[J]. 气象,2006,32(3):49-55.
- [7] 刘丽. 低纬高原冬季寒潮个例分析[J]. 气象,2001,27(8):53-55.