

传统热源与微波热源热解污泥特性的 TG - FTIR 分析

田禹, 赵博研, 左薇

(哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090, zhaoboyan1986@163.com)

摘要: 为了解不同热源作用下污泥的热解特性, 实现污泥的资源化, 采用 TG - FTIR 联用的分析方法对不同升温速率下污泥传统热解的失重特性和产物生成特性进行了研究, 并与污泥微波热解对应的实验数据比较, 探讨微波热解污泥的主要过程及特点. 结果表明: 微波热解的热重曲线与 100 °C/min 升温速率的热重曲线相似, 与缓慢热解时的 3 个阶段相比发生一定的交错. 碳氢化合物热解过程中的脱羧基作用产生 CO₂, 烷烃热裂解产生 CH₄, 而未挥发的水分、CO₂ 与污泥中焦炭的反应是 CO 的主要来源. 微波热解条件下, 微波能强吸收物质活性炭对 CO 和 H₂ 的产生有很大的贡献.

关键词: TG - FTIR; 污泥; 热解; 微波

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 0367 - 6234(2010)06 - 0919 - 06

Characteristics analysis of sewage sludge pyrolyzed by traditional and microwavable heat sources using TG - FTIR

TIAN Yu, ZHAO Bo-yan, ZUO Wei

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, zhaoboyan1986@163.com)

Abstract: To obtain the pyrolysis characteristics of sewage sludge under different heat sources and achieve the resources of sludge, a study was carried out on the traditional pyrolysis characteristics and gas production of swage sludge at different heating rates by TG - FTIR analysis. The feature and major process of microwave pyrolysis were investigated through data comparison. The results show that the TG curves of microwave pyrolysis and traditional pyrolysis at the heating rate of 100 °C/min were similar, in which three periods of losing weight occur at the same time. FTIR analysis results indicate that decarboxylation of hydrocarbons produces CO₂, alkane pyrolysis produces CH₄, and the response of water, CO₂ and coke is a major source of CO. Activated carbon used as microwave absorbing material plays a significant role in the production of CO and H₂ in the process of microwave pyrolysis.

Key words: TG - FTIR; sludge; pyrolysis; microwave

目前, 污泥的处理已经成为环境领域难以解决的问题之一, 其中污泥热解作为目前备受瞩目的处理方法, 可以通过优化反应条件来产生不同含量的气体、油类或者焦炭^[1-2]. 迄今为止对热解能源的研究工作表明: 微波从内而外的加热特点可以使物料有急速的升温速率(200 °C/min), 几分钟即可达到传统加热方式数小时才可达到的温

度, 使得针对物料的干燥、热解、气化工作一步完成, 可节约 60% 的能源. 然而微波热解有着快速和复杂的特点, 国内外科学家大多对微波热解的产物控制以及反应条件进行了优化研究^[3-4], 而没有对微波热解的内在机理进行研究.

在环境分析领域中, 热分析(TA)技术已经被用于研究废弃物的热解过程, 例如, 对轮胎、农产品废弃物(如葡萄籽, 核桃壳等)、污泥等热解过程的研究^[5-6]. 进一步结合逸出气体分析(EGA)技术, 如 TG - FTIR 耦合红外光谱技术, 通过对逸出物质

收稿日期: 2010 - 03 - 01.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50978071).

作者简介: 田禹(1968—), 女, 教授, 博士生导师.

的演化过程信息的成功获取,可以更具有说服力地阐明热解机理.本文采用 TG-FTIR 耦合红外光谱技术对城市脱水污泥在不同升温速率下的传统热解过程进行探究,并在此基础上,与微波热解进行对比,分析微波热解污水污泥的主要过程及特点.

1 实验

1.1 实验材料

实验所采用的污泥来自哈尔滨某污水处理厂一期脱水间,污泥经过好氧硝化,含水率为 82.01%.表 1 是污泥的工业分析和元素分析数据.

表 1 污水污泥成分及其含量

分析方法	成分	质量分数/%
工业分析	Mar	82.01
	Aar	4.67
	Var	12.06
	FCar	1.26
元素分析	C	35.3
	H	4.1
	N	3.5
	S	5.3
	O	22.2

注:M—含水率;A—灰分;V—挥发分;

FC—固定碳;ar—收到基.

1.2 传统热源热解污泥的实验方法

实验采用非等温热重法进行常压热解,实验气体为高纯氮气,流量为 50 mL/min,实验分别采用 15、60、100 °C/min 的升温速率从室温升至 1 100 °C.其中热重分析仪为瑞士的 TGA/SDTA 851 型热重分析仪,热天平精度为 1 μg.傅里叶红外光谱仪为美国生产 NICOLET 5700 型,气相波数为 400~4 000 cm⁻¹,扫描 16 次.

1.3 微波热源热解污泥的实验方法

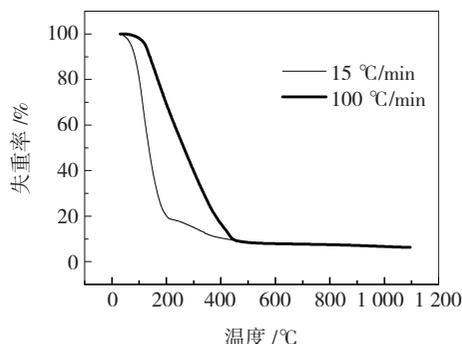
脱水污泥中掺杂一定量的活性炭作为微波能吸收物质,其中 $w(\text{污泥}):w(\text{活性炭})=25:6$,掺杂了活性炭的污泥各成分的质量分数为:活性炭,19.35%;水分,66.14%;灰分,3.77%;挥发分,9.73%;固定碳,1.02%.在 1 200 W 的功率下进行热解,由于目前还没有直接测试微波炉热解失重的热重分析仪,所以在等差时间(1 min)条件下,测量污泥的质量以确定其失重率,并绘制曲线.为形成惰性环境,实验前 10 min 以 100 mL/min 的流速向系统通入氮气.

2 结果与讨论

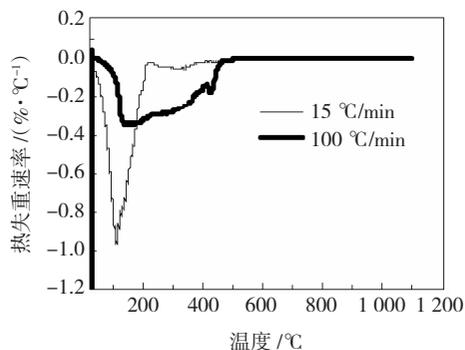
2.1 传统热解过程热重分析

图 1(a)、1(b)分别为传统热解过程在 15、

100 °C/min 升温速率时的热重(TG)和微商热重(DTG)分析曲线.



(a) TG 曲线



(b) DTG 曲线

图 1 不同升温速率下 TG、DTG 分析对比曲线

升温速率慢的热解过程简明地将污泥整个热解的过程呈现出来,从升温速率 15 °C/min 的污泥 TG-DTG 曲线可以看出,污泥在整个热解过程中分为 3 个阶段:1)0~221 °C 为热解的第一阶段,其中热解最大速率发生在 114 °C;对应的热解失重为 81.5%,参考污泥的工业分析结果可知,此阶段为水分(自由水和结合水^[7])受热析出阶段.2)第二阶段为 221~410 °C,这一阶段相对平缓的 DTG 曲线说明依靠热传导、温度梯度等因素传递热量的传统高温热解过程会呈现明显的阶段分布^[8],油脂从 220 °C 左右就开始热解,蛋白质的主要反应发生在 280~350 °C 之间,而糖类开始大量热解的反应温度最高,大约在 390 °C,该结论与文献^[9]基本一致;该阶段相应的热解失重为 8.1%.3)高于 410 °C 以上的温度范围内的热解阶段为第三阶段,该阶段反应速率慢,失重小,约为 4.4%.

进一步分析污泥失重与污泥性质之间的关系发现:热解的第二阶段与第三阶段总失重为 12.5%,与污泥工业分析中挥发分(12.06%)十分接近.可知污泥传统高温热解的第二阶段主要为大部分有机物挥发分的热解析出过程,第三阶段则为残留的有机物和无机物(碳酸盐、碱金属

氧化物和氯化物^[10])的分解阶段。

和升温速率为 100 °C/min 的 TG-DTG 曲线作对比,可以看出:过快的升温速率发生了温度滞后效应,第一阶段的水分还没有来得及全部析出就升到了更高的温度,诱发了挥发分发生反应,2 个阶段相互交错,区间变宽. 温度变化在 0~480 °C 之间,总失重为 91%,接近水分及挥发分的总质量的 94.07%,并在 410~480 °C 之间发生一次明显失重,该失重过程本文将结合 FTIR 谱图进行分析。

2.2 微波热解过程热重分析

图 2 为微波高温热解污泥的升温曲线及热重曲线. 从图中的升温曲线可以很清楚地看到微波热解污泥独特的升温过程. 微波使介质内的偶极分子反复快速取向转动而摩擦生热,成为发热体,在短时间内达到温度快速升高的效果,最高升温速率可以达到 230 °C/min.

从微波热解热重曲线可以看到微波热解过程的阶段分布:1)第一阶段在 1~2 min, 0~478 °C, 发生了 1 次严重失重,约为 42%. 2)第二阶段在 2~6 min, 478~913 °C, 失重为 31%. 这 2 个阶段的失重为 73%,与掺杂了微波能吸收物质的污泥中水分、挥发分质量 75.87% 相近. 3)第三阶段在 6~10 min, 913~925 °C, 失重为 3%,最终残余量为 24%,与污泥中灰分及掺杂的活性炭总和 23.12% 相近。

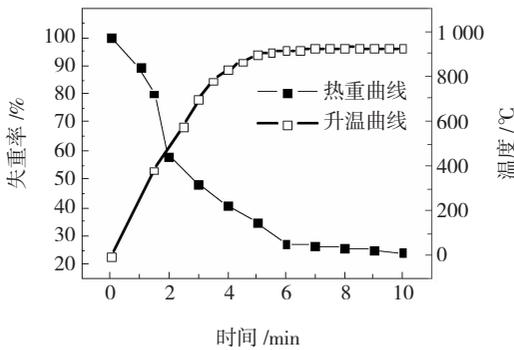


图 2 微波高温热解污泥的升温曲线及热重曲线

将微波热解热重曲线和 100 °C/min 升温速率下热重曲线(见图 3)对比发现,水分和挥发分的析出都发生了交错,不同之处在于微波热解的交错区间更大:常规加热的温度是依赖于热传递的,最先到达水分蒸发析出的温度后,水分便吸收热量发生析出反应,直到大部分水分蒸发之后才会继续将热量传递发生其他反应,发生一定的交错. 而微波热解的特殊性使得所有物质可以同时吸收微波能而自身

发生反应,只因介电常数而产生微小差距. 观察微波热解热重曲线,可以发现介电常数达到 81 F/m 时的水最先蒸发导致失重,很快吸收了微波能的有机物质开始发生反应,并与异常活跃的水、活性炭发生还原反应,溢出小分子气态混合物,第 2 次失重. 最后是焦炭的深度热解阶段,第 3 次失重。

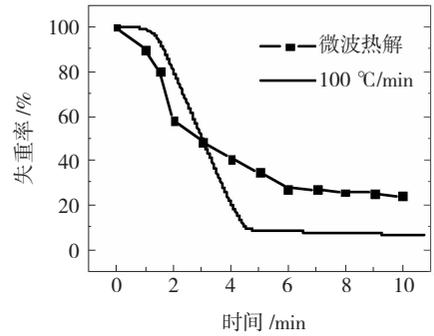


图 3 微波热解污泥与 100 °C/min 升温速率下热重对比曲线

2.3 传统热解过程红外分析

通过红外光谱对热解气体进行实时监测,并给出红外谱图,以希望通过对特定逸出物质的分析,给出演化过程的相关假设. 表 2 为本文选用的单一物质的特征峰与文献[11]中推荐的特征峰的对照表。

表 2 文献[11]给出的与实验测得的红外光谱峰对照表

产品	波数/cm ⁻¹	
	文献数据	实验数据
CO ₂	2 360~2 330, 667	2 360
CH ₄	3 017	3 016
CO	2 145	2 146
羧酸	1 720~1 706	1 713
烷基	3 000~2 800, 1 465~1 340	2 904

图 4、图 5 分别为在 15、100 °C/min 不同升温速率时的羧基和 CO₂ 透过率随时间的变化曲线. 从曲线中可以看到,同一升温速率下,羧基上羰基 C=O 的伸缩振动和 CO₂ 官能团的最明显的检出是基本同时的;并且随着 CO₂ 的增多,羧基的数量发生减少. 在 15 °C/min 曲线上,羧基第一个峰出现的温度为 348 °C,而 CO₂ 相对的温度为 340 °C;在 100 °C/min 曲线上,羧基和 CO₂ 最大峰所在的温度分别为 464 °C 和 485 °C. 均处在热重曲线上第 2 次严重失重范围内. 于是可以得出结论,CO₂ 是由碳氢化合物热解过程中的脱羧基作用产生的。

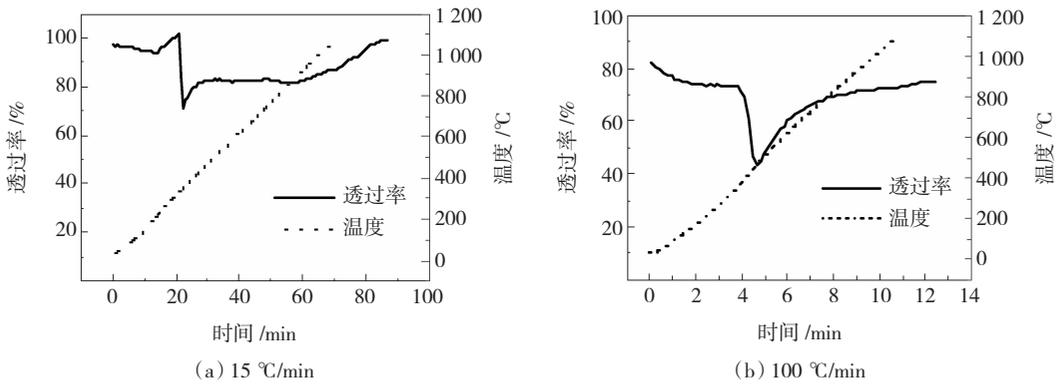


图4 不同升温速率下的羧基透过率随时间的变化曲线

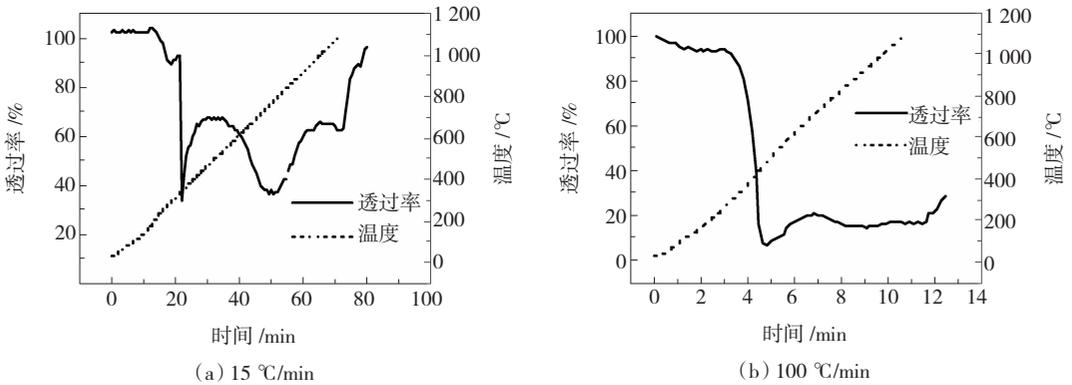
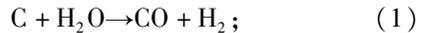


图5 不同升温速率下的CO₂透过率随时间的变化曲线

图6为CO在不同升温速率下的透过率曲线.不同升温速率下的CO透过率差距很大,与热重曲线的比较可以对这种现象进行解释.从放大的15 °C/min曲线中可以看到CO透过率明显增加的温度是在369 °C,也就是挥发分热解析出阶段,但是产生的CO含量很少,说明大分子裂解对于CO产生的贡献并不大.在100 °C/min曲线上,CO从323 °C开始产生,也处在污泥热解的第2阶

段.两者不同之处在于100 °C/min的升温过程,水分没有在第一阶段全部析出,并且气化产生的CO₂在快速升温时也没有完全溢出,所以本文认为CO的主要生成途径为:



其中:C为污泥中存在的焦炭.

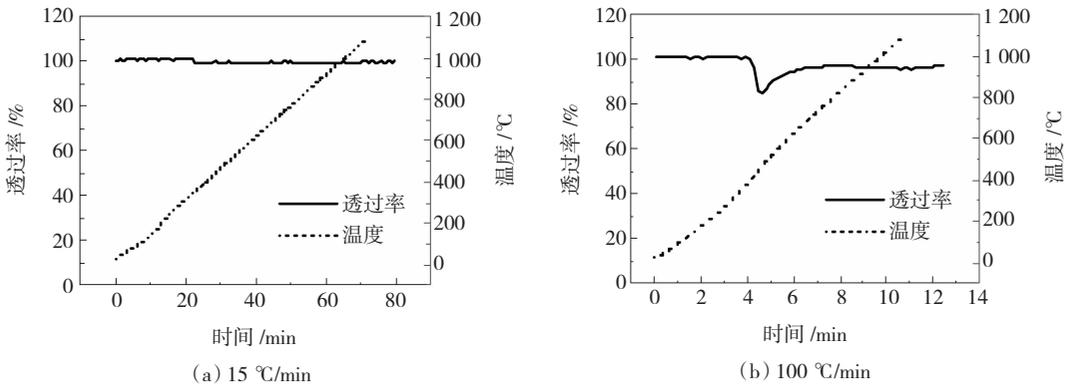


图6 不同升温速率下CO透过率随时间的变化曲线

图7、图8分别为在15、100 °C/min不同升温速率时烷烃与CH₄的透过率随时间的变化曲线.通过比较发现CH₄的生成与烷烃有着紧密的关系.在15 °C/min曲线上,可以检出烷烃及CH₄的

温度十分接近,分别为348 °C和358 °C;同理,在100 °C/min曲线上,烷烃和CH₄的主要出峰趋势亦十分一致,在470~490 °C之间CH₄的透过率最大,生成量最多.

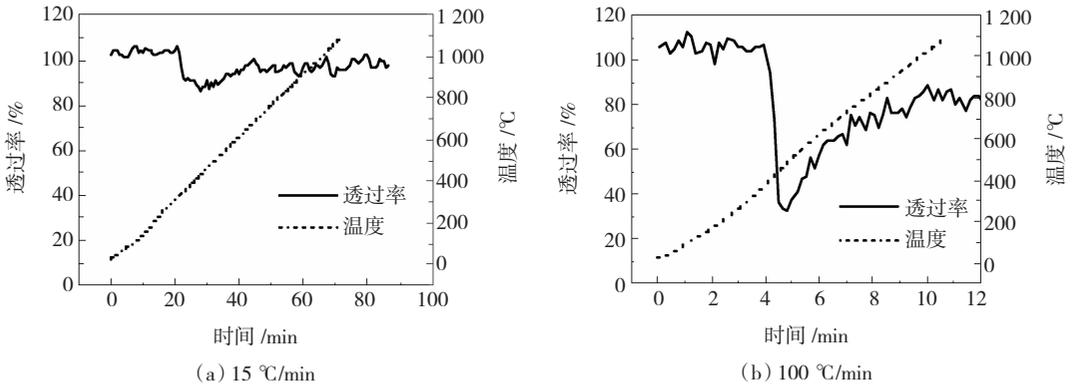


图7 不同升温速率下的烷烃透过率随时间的变化曲线

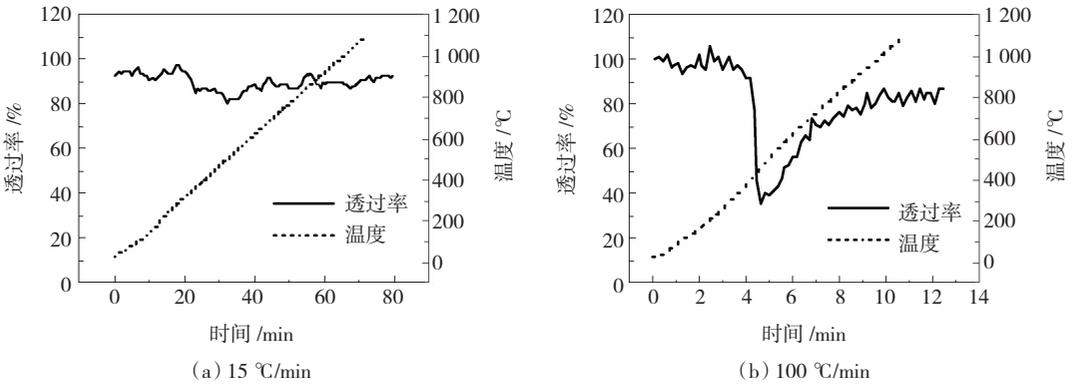


图8 不同升温速率下的CH₄透过率随时间的变化曲线

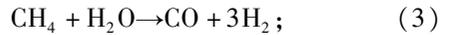
比较不同升温速率下的烷烃与CH₄之间的关系发现,缓慢升温条件下,产生的烷烃和CH₄都相对较少.这是因为在缓慢的升温时发生的反应也相对缓慢,长链烷烃首先裂解成相对分子质量相对较小的但是仍为液态的小分子烷烃,故气体中可以检测到的数量也相对较少;之后小分子烷烃又进一步裂解产生CH₄等更加小的气态烷烃,整个过程缓慢并长时间持续.而在较高升温速率下,CH₄的产生机理是不变的,只是快速的升温过程促使液态小分子烷烃的挥发及裂解反应,故产生的气态烷烃和CH₄增多,透过率增加.

2.4 微波热解过程产物分析

根据FTIR谱图对CO₂、CO和CH₄进行半定量分析,并以3种物质为主归一化之后的结果见表3.微波热解的数据也以这3种主要物质做归一化分析,数据也列于表3中.

从表3中数据可以看出,CH₄的量相差不大,可见烷烃的裂解的确是CH₄生成的最主要途径.而CO量较大的差距进一步证明,未完全析出的水分、CO₂与焦炭发生的还原反应是CO生成的主要途径,因为微波加热条件下活性炭会吸收大量微波能而异常活泼,并参与到式(1)和式(2)的反应中来.

综合微波热解下H₂、CO₂、CO、CH₄四种气体的归一化数据(H₂, 62.10%; CO₂, 23.90%; CO, 8.50%; CH₄, 5.50%),其中H₂的产生量占很大的比例,说明微波热解污泥时,如下反应的发生引起了H₂量的增多:



3 结论

1) 15 °C/min 升温速率时的热重曲线表明,污泥热解过程分为3个阶段:水分析出阶段、挥发分析出阶段和焦炭深度热解阶段.

2) 以100 °C/min 升温速率时的热重曲线对污泥传统热解过程的研究发现:温度滞后效应使得水分及挥发分的析出发生相互交错,并影响产物成分.以此为基础研究微波热解污泥过程,发现

表3 不同升温速率及微波热解条件下3种主要气体的体积分数 %

实验条件	$\varphi(CO_2)$	$\varphi(CO)$	$\varphi(CH_4)$
15 °C/min 升温	73.50	0.80	25.70
100 °C/min 升温	59.10	13.50	27.40
微波热解	63.00	22.50	14.50

微波的特性也得出同样的结果。

3) 通过研究不同加热速率下传统热解气态产物的 IR 谱图, 认为 CO₂ 是由碳氢化合物热解过程中的脱羧基作用产生的, 烷烃热裂解产生 CH₄, 未挥发的水分、CO₂ 与污泥中的焦炭反应而生成 CO。

4) 通过研究微波高温热解的气态产物发现, 微波能强吸收物质活性炭的活泼性对 CO 和 H₂ 的产生有很大的贡献。

参考文献:

[1] INGUANZO M, DOMÍNGUEZ A, MENÉNDEZ J A, *et al.* On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2002, 63:209 - 222.

[2] BRIDGWATER A V, MEIER D, RADLEIN D. An overview of fast pyrolysis of biomass [J]. *Organic Geochemistry*, 1999,30:1479 - 1493.

[3] DOMÍNGUEZ A, MENÉNDEZ J A. Gas chromatographic-mass spectrometric study of the oil fractions produced by microwave-assisted pyrolysis of different sewage sludges [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003,1012:193 - 206.

[4] DOMÍNGUEZ A, MENÉNDEZ J A, INGUANZO M, *et al.* Investigations into the characteristics of oils produced from microwave pyrolysis of sewage sludge[J]. *Fuel Processing Technology*, 2005,86:1007 - 1020.

[5] NAPOLI A, SOUDAIS Y, LECOMTE D, *et al.* Scrap tyre pyrolysis: are the effluents valuable products [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1997, 40 - 41: 373 - 382.

[6] LUPASCU T, DRANCA I, POPA V T, *et al.* Application of thermal analysis to the study of some waste agricultural products for the preparation of active carbons [J]. *Thermal Anal Calorim*, 2001, 63:855 - 863.

[7] FONT R, FULLANA A, CONESA J A, *et al.* Analysis of the pyrolysis and combustion of different sewage sludge by TG[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001,58 - 59:927 - 941.

[8] 贾相如,金保升,李睿,等. 基于 TG - FTIR 联用的污水污泥热解实验研究[J]. *锅炉技术*, 2009,40(3)77 - 80.

[9] 何品晶,邵立明,陈正夫,等. 污水厂污泥低温热化学转化过程机理研究[J]. *中国环境科学*, 1998,18(1): 39 - 42.

[10] CONES J A, MARCILLA A, PRATS D, *et al.* Kinetic study of the pyrolysis of sewage sludge [J]. *Waste Management & Research*, 1997, 15(3): 293 - 305.

[11] FERRASE J H, CHAVEZ S, ARLABOSSE P, *et al.* Chemometrics as a tool for the analysis of evolved gas during the thermal treatment of sewage sludge using coupled TG - FTIR[J]. *Thermochimica Acta*, 2003,404: 97 - 108.

(编辑 魏希柱)

(上接第 909 页)

参考文献:

[1] SHOKO E, MCLELLAN B, DICKS A L, *et al.* Hydrogen from coal: production and utilisation technologies [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2006, 65 (3/4): 213 - 222.

[2] SUDIRO M, PELLIZZARO M, BEZZO F, *et al.* Simulated moving bed technology applied to coal gasification [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2010,88(4):465 - 475.

[3] VAN-DYK J C, KEYSER M J, COERTZEN M. Syngas production from South African coal sources using Sasol-Lurgi gasifiers [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2006, 65(3/4): 243 - 253.

[4] GAI H J, JIANG Y B, QIAN Y, *et al.* Conceptual design and retrofitting of the coal-gasification wastewater treatment process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 138: 84 - 94.

[5] KUSCHK P, STOTTMEISTER U, LIU Yongjun, *et al.* Batch methanogenic fermentation experiments of wastewater from a brown coal low-temperature coke plant [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(2): 192 - 197.

[6] RAMAKRISHNAN A, GUPTA S K. Anaerobic biodegradation in a hybrid reactor treating phenolic waste [J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2006, 137: 1488 - 1495.

[7] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[8] ANDERSON G K, YANG G. Determination of bicarbonate and total volatile acid concentration in anaerobic digesters using a simple titration [J]. *Water Environ Res*, 1992, 64: 53 - 59.

[9] KUMABE K, FUJIMOTO S, YANAGIDA T, *et al.* Environmental and economic analysis of methanol production process via biomass gasification [J]. *Fuel*, 2008, 87: 1422 - 1427.

[10] SUBRAMANYAM R, MISHRA I M. Co-degradation of resorcinol and catechol in an UASB reactor [J]. *Biore-source Technology*, 2008, 99(10): 4147 - 4157.

(编辑 魏希柱)