



移动扫码阅读

丁蕾, 陈方军, 任冠龙, 等. 制浆造纸厂污泥热分解特性及其动力学、热力学分析[J]. 能源环境保护, 2024, 38(2): 180-189.

DING Lei, CHEN Fangjun, REN Guanlong, et al. Thermal decomposition characteristics, kinetics and thermodynamic analysis of pulp and paper mill sludge[J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38(2): 180-189.

制浆造纸厂污泥热分解特性及其动力学、热力学分析

丁蕾, 陈方军, 任冠龙, 熊勤钢*

(华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广东广州510640)

摘要: 热解技术在制浆造纸厂污泥的无害化、资源化、减量化处置方面具有很大的应用潜力。目前对制浆造纸厂污泥在热解过程的热解行为、热动力学特性和产品组成情况了解仍不全面。采用热重红外联用(TG-FTIR)、快速热解-气质联用(Py-GC/MS)技术,研究了制浆造纸厂污泥在不同加热速率下的热分解行为以及挥发性产物的释放特性,并采用多组分平行反应动力学模型、动力学补偿法以及主图法探究了有机物热解动力学。研究表明,制浆造纸污泥中的有机物质主要集中在温度范围为140℃至600℃之间进行热解,热解产物主要包括H₂O、CH₄、CO₂、CO、NH₃、酮、醛、羧酸、酚、芳烃、醚和醇类等物质。随着热解温度升高至600~900℃时,制浆造纸污泥中的CaCO₃将会分解,产生大量CO₂,同时CO₂会与热解炭反应生成CO。研究采用的4组分的平行反应动力学模型可以较好地描述制浆造纸污泥中的有机物分解过程。4个假组分的平均表观活化能分别为171.54、179.50、192.05、200.86 kJ/mol;指前因子分别为1.74×10¹¹~8.34×10¹⁶、1.47×10¹¹~5.55×10¹³、1.40×10¹¹~1.55×10¹²、1.67×10¹⁰~1.34×10¹³ s⁻¹。不同组分之间遵循不同的反应机理模型,随着转化分数增加反应机理模型也会逐渐发生变化。

关键词: 制浆造纸污泥;热解;动力学;热力学;热重红外

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2024)02-0180-10

Thermal decomposition characteristics, kinetics and thermodynamic analysis of pulp and paper mill sludge

DING Lei, CHEN Fangjun, REN Guanlong, XIONG Qingang*

(State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: Pyrolysis technology holds significant potential for the harmless, resourceful, and reduced disposal of sludge in pulp and paper mills. Currently, the understanding of the thermal behavior, thermodynamic characteristics, and product composition during the pyrolysis process of sludge from pulp and paper mills remains incomplete. In this study, thermogravimetry-fourier transform infrared (TG-FTIR) technology was employed to investigate the thermal behavior and real-time release characteristics of volatile products for pulp and paper mill sludge pyrolysis at different heating rates. Additionally, a multi-component parallel reaction kinetics model, kinetics compensation effect, and master plot method were used to explore the pyrolysis kinetics of organic compounds. The results indicated that the thermal decomposition of organic matter in pulp and paper sludge was primarily concentrated in the temperature range of 140~600℃. The pyrolysis products mainly included H₂O, CH₄, CO₂, CO,

收稿日期:2024-01-24

修回日期:2024-03-08

DOI:10.20078/j.eep.20240312

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22178123,22311530109);华南理工大学国家级大学生创新创业训练计划资助项目(202310561107)

作者简介:丁蕾(2002—),女,湖南常德人,本科生,主要研究方向为制浆造纸污泥热解。E-mail:2536015879@qq.com

通讯作者:熊勤钢(1982—),男,湖北武汉人,教授,主要研究方向为有机固废热化学转化方面的实验与数值模拟。E-mail:qingangxiong@scut.edu.cn

NH₃, ketones, aldehydes, carboxylic acids, phenols, aromatics, ethers, and alcohols. As the pyrolysis temperature increased (600~900 °C), CaCO₃ in the pulp and paper sludge decomposed, producing a large amount of CO₂, and simultaneous reactions occurred between CO₂ and pyrolytic carbon to generate CO. The parallel reaction kinetics model with four components could effectively describe the organic decomposition process of pulp and paper sludge. The average apparent activation energy for the four pseudo-components were 171.54, 179.50, 192.05, and 200.86 kJ/mol, with pre-exponential factor ranging from $1.74 \times 10^{11} \sim 8.34 \times 10^{16}$, $1.47 \times 10^{11} \sim 5.55 \times 10^{13}$, $1.40 \times 10^{11} \sim 1.55 \times 10^{12}$, and $1.67 \times 10^{10} \sim 1.34 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, respectively. Different reaction mechanism models were followed among the various components, and the reaction mechanism models were changed with increasing conversion fraction.

Keywords: Pulp and paper mill sludge; Pyrolysis; Kinetics; Thermodynamics; TG-FTIR

0 引 言

制浆造纸工业是国民经济中重要的基础原料产业。随着我国社会主义经济的快速发展,制浆造纸工业的规模也逐渐扩大。根据中国造纸协会的最新统计^[1],从2013年到2022年,全国纸及纸板生产量的年增长率为2.32%,2022年生产量达到了12 425万t。制浆造纸行业是用水大户,位居中国工业废水排放量的第3位,仅次于化工行业与钢铁行业^[2]。在制浆造纸工业废水的处理过程中会产生大量的制浆造纸厂污泥,据文献报道^[3],每生产1t纸将产生50~600kg干污泥。制浆造纸污泥中含有各种易腐蚀有机质、病原菌等物质,若不能妥善处置,将会引起严重的环境污染。制浆造纸污泥的传统处置主要为卫生填埋、土地利用和焚烧,然而这些技术逐渐无法满足更加严格的环境保护政策^[4]。

热解是一种新的固废处置技术,该技术是固体废弃物资源化利用所倡导的重要技术之一。制浆造纸污泥通过热解可以产生用于回收利用的低碳燃料,同时在热解油中还可以提炼出许多重要的化工原料^[5]。热解技术符合循环经济发展的需求,积极探索热解技术在制浆造纸污泥中的利用对于实现制浆造纸工业的绿色可持续发展具有重要的现实意义。OUADI等^[6]对制浆造纸厂污泥进行热解,得到了热值高达36~37 MJ/kg的热解油和5 MJ/Nm³的可燃气体。随后,HOSSAIN等^[7]进一步研究了其产生的热解油在发动机中的应用,结果表明,将20%的热解油与生物柴油混合后,可用于间接喷射多缸CI发动机。PAZ FERREIRO等^[8]将制浆造纸污泥热解得到的热解炭用于锌污染土壤的修复中,结果表明制浆造纸厂热解炭对土壤中溶解态锌的去除率超过90%。

MENDEZ等^[9]将制浆造纸污泥热解炭用于修复镍污染土壤,发现制浆造纸污泥热解炭可以增加土壤的生物活性,减少可迁移镍、可浸出镍和可生物利用镍的含量,降低土壤中CO₂的释放量。这些研究均表明热解技术在制浆造纸污泥清洁处理方面的巨大潜力,可实现废弃资源的绿色回收。

本文采用热重红外联用(TG-FTIR)技术和快速热解-气质联用(Py-GC/MS)技术,探究了制浆造纸厂污泥在不同加热速率下的热分解行为和挥发性产物的组成情况。采用多组分平行反应动力学模型、动力学补偿效应以及主图法分析了其热解过程的表现活化能、指前因子以及热解反应机理。在热解动力学分析的基础上,进一步研究了热解过程中热力学参数(焓变、熵变、吉布斯自由能)的变化规律。

1 实验与方法

1.1 原 料

实验原料为广州市某废纸制浆造纸厂在废水处理过程中产生的初级污泥。首先在鼓风式干燥箱中将采集的湿污泥干燥48h,然后进行破碎、筛分处理。根据GB/T 28731—2012对造纸污泥进行工业分析,采用德国Elementar生产的Vario EL cube分析原料的C、H、N、S元素组成情况,O元素采用差减法计算,分析结果见表1。

表1 制浆造纸厂污泥的工业分析与元素分析

Table 1 Ultimate and proximate analysis of pulp and paper mill sludge

工业分析/%				元素分析/%				
M _{ar}	V _{ad}	FC _{ad}	A _{ad}	C _{ad}	H _{ad}	N _{ad}	S _{ad}	O _{ad}
54.22	22.73	6.66	70.61	18.13	1.74	0.61	0.55	8.36

注: M—水分; V—挥发分; FC—固定碳; A—灰分; ar—收到基; ad—空气干燥基

1.2 TG-FTIR 热解实验

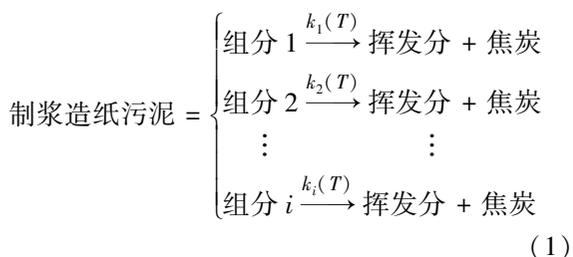
热重分析仪(TG)和傅里叶红外光谱仪(FTIR)分别采用美国珀金埃尔默公司生产的TGA 8000和Spectrum 3。每次称量(10.0±0.2)mg的样品置于Al₂O₃坩埚中。热解温度由室温升温至900℃,加热速率为5、10、15、25和35 K/min。载气为氮气,纯度为99.999%,总流量为60 mL/min。为了避免热解挥发物的冷凝,TG与FTIR之间的传输管线温度设定为260℃。正式实验前,采用100 mL/min的氮气吹扫15 min,以完全排除炉膛及管道中的空气。FTIR光谱扫描范围为4 000~600 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹。

1.3 Py-GC/MS 实验

快速热解器(Py)为日本Frontier Lab公司生产的RX-3050TR,气相色谱(GC)和质谱(MS)分别采用美国安捷伦公司生产的7890B和5977A。Py温度设定为500℃,持续加热5 min。GC的色谱柱为ZB-5HT(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。柱箱的程序升温为40℃,保持2 min,然后以5℃/min升温至300℃,维持10 min。通过热解产物的MS信息与MS标准谱库(NIST17)比对,确定化合物的种类,采用GC峰面积归一法来计算化合物的相对浓度。

1.4 动力学分析基本理论

制浆造纸污泥是一种由多种物质组成的混合物(例如细小纤维、塑料碎片、微生物、油脂等),其分解过程十分复杂,涉及多个反应步骤。因此,本文采用多组分平行反应动力学模型来计算制浆造纸污泥的热解动力学及热力学参数,该模型假设制浆造纸污泥的整个热解过程由多个组分的热解共同组成,每个组分通过单步反应生成挥发分和焦炭,各组分的热解互不影响,如式(1)所示。



式中, $k_i(T)$ 表示组分 i 的热解反应速率。

每个组分 i 的热解动力学过程描述如下:

$$\frac{d\alpha_i}{dT} = \frac{A_{\alpha,i}}{\beta} \exp\left(-\frac{E_{\alpha,i}}{RT}\right) f_i(\alpha_i) \quad (2)$$

式中, α_i 为组分 i 的转化分数,%; t 为时间, s; T 为热解温度, K; $A_{\alpha,i}$ 为组分 i 的指前因子, s⁻¹; β 为加热速

率, K/s; $E_{\alpha,i}$ 为组分 i 的表观活化能, kJ/mol; R 为通用气体常数, 8.314 J/(mol·K); $f_i(\alpha_i)$ 为组分 i 的反应机制函数。转化分数 α_i 的定义如下:

$$\alpha_i = \frac{m_{i,0} - m_{i,t}}{m_{i,0} - m_{i,f}} \quad (3)$$

式中, $m_{i,0}$ 为组分 i 热解初始的质量, mg; $m_{i,t}$ 为组分 i 在 t 时刻的瞬时质量, mg; $m_{i,f}$ 为组分 i 热解结束时的质量, mg。

结合式(1)和式(2), 可得到样品的总体转化速率:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \sum_{i=1}^n c_i \cdot \frac{d\alpha_i}{dT} = \sum_{i=1}^3 c_i \cdot \frac{A_{\alpha,i}}{\beta} \exp\left(-\frac{E_{\alpha,i}}{RT}\right) f_i(\alpha_i) \quad (4)$$

式中, α 为样品的整体转化分数, %; c_i 为各组分 i 的贡献率, %。

对于平行反应模型来说, 了解每种组分的热解信息至关重要, 这些信息可通过对TG数据进行解卷积分析获得。解卷积是指将重叠的反应速率峰分割成几个单独的速率峰。本研究基于Levenberg-Marquardt算法, 采用高斯函数对制浆造纸污泥进行解卷积处理。

采用常见的Flynn-Wall-Ozawa(FWO)、Kissinger-Akahira-Sunose(KAS)和Friedman法计算每个组分 i 的 $E_{\alpha,i}$, 计算公式如下^[10]:

$$\text{FWO: } \ln(\beta) = \ln\left(\frac{A_{\alpha,i} E_{\alpha,i}}{Rg(\alpha_i)}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E_{\alpha,i}}{RT} \quad (5)$$

$$\text{KAS: } \ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A_{\alpha,i} E_{\alpha,i}}{Rg(\alpha_i)}\right) - \frac{E_{\alpha,i}}{RT} \quad (6)$$

$$\text{Friedman: } \ln\left(\beta \frac{d\alpha_i}{dT}\right) = \ln\left(\frac{A_{\alpha,i}}{f(\alpha_i)}\right) - \frac{E_{\alpha,i}}{RT} \quad (7)$$

式中, $g(\alpha_i)$ 为反应机理函数 $f_i(\alpha_i)$ 的积分形式,

$$g_i(\alpha_i) = \int_0^{\alpha_i} \frac{d\alpha_i}{f_i(\alpha_i)} \circ$$

由于 $f_i(\alpha_i)$ 未知, 因此无法直接通过式(5)~(7)计算每个组分 i 的 $A_{\alpha,i}$ 。根据国际热分析及量热学联合会(ICTAC)的建议, 本文采用动力学补偿效应(KCE)计算 $A_{\alpha,i}$ 。KCE表明 $E_{\alpha,i}$ 和 $\ln(A_{\alpha,i})$ 之间存在一定的线性关系, 即^[11]:

$$\ln(A_{\alpha,i}) = a_i + b_i E_{\alpha,i} \quad (8)$$

式中, a_i 和 b_i 为动力学补偿参数。一旦确定了 a_i 和 b_i 的值就可以计算出不同转化分数下的 $A_{\alpha,i}$, 详细的推导过程见文献^[11]。

采用主图法分析热解反应机理, 各组分 i 的

实验主图计算公式如下^[12]:

$$Z_i(\alpha_i) = \frac{d\alpha_i/dt}{\beta} \Pi(x_i) T \quad (9)$$

式中, $Z_i(\alpha_i)$ 为组分 i 的实验主图曲线, $\Pi(x_i)$ 为温度积分项, 其中 $x_i = E_{a,i}/RT$ 。

由于 $\Pi(x_i)$ 没有解析解, 本文采用 SENUM 等^[13] 报道的近似式求解。

$$\Pi(x_i) = \frac{x_i^3 + 18x_i^2 + 88x_i + 96}{x_i^4 + 20x_i^3 + 120x_i^2 + 240x_i + 120} \quad (10)$$

理论反应机理模型的主图计算公式如下^[12]:

$$Z_i(\alpha_i) = f_i(\alpha_i) \cdot g_i(\alpha_i) \quad (11)$$

通过式(9)计算出各组分 i 的实验主图曲线, 然后与理论反应机理模型的主图曲线进行对比, 表 2 列出了常见的反应机理模型的函数表达式。

表 2 固体热解分解过程常见的反应机理^[14]

Table 2 Common pyrolysis reaction mechanisms and their functional expressions^[14]

反应机理模型	代号	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
反应级数	Fn	$(1-\alpha)^n$	$(n-1)^{-1} [(1-\alpha)^{-(n-1)} - 1]$
指数成核	Pn	$n\alpha^{(n-1)/n}$	$\alpha^{1/n}$
一维扩散	D1	$1/2\alpha$	α^2
二维扩散	D2	$[\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
三维扩散(Jander)	D3	$1.5(1-\alpha)^{2/3} [1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
三维扩散(Ginstling-Brounshtein)	D4	$3[2((1-\alpha)^{-1/3}-1)]^{-1}$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
随机成核和核生长	An	$n(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{(n-1)/n}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$

注: n 为反应级数

1.5 热力学参数的计算

各组分 i 的热力学参数焓变 (ΔH)、吉布斯自由能 (ΔG) 和熵变 (ΔS) 由以下公式计算^[15]:

$$\Delta H_i = E_{a,i} - RT \quad (12)$$

$$\Delta G_i = E_{a,i} + RT_{i,m} \ln \left(\frac{K_B T_{i,m}}{h A_{a,i}} \right) \quad (13)$$

$$\Delta S_i = \frac{\Delta H_i - \Delta G_i}{T_{i,m}} \quad (14)$$

式中, K_B 为玻尔兹曼常数, 1.381×10^{-23} J/K; h 是普朗克常数, 6.626×10^{-34} J·s; $T_{i,m}$ 为组分 i 达到最大降解速率时的峰值温度, K。

2 结果与讨论

2.1 制浆造纸污泥的热分解行为

图 1 为制浆造纸污泥在不同加热速率下的 TG 曲线和微商热重 (DTG) 曲线。由 TG-DTG 曲线可知, 整个热解过程可以分为 3 个阶段。第一阶段为室温到 140 °C, 样品的质量损失为 2.72%, 对应于水分蒸发和一些易挥发物质的析出。第二阶段 (140~600 °C) 是样品中有机物质的分解阶段, 在这一阶段样品的质量减少了 23.62%。最后一个阶段 (600~900 °C) 是 CaCO_3 分解生成 CaO 和 CO_2 , CO_2 进一步与热解炭反应生成 CO ; 该阶段样品的质量减少了 24.04%。

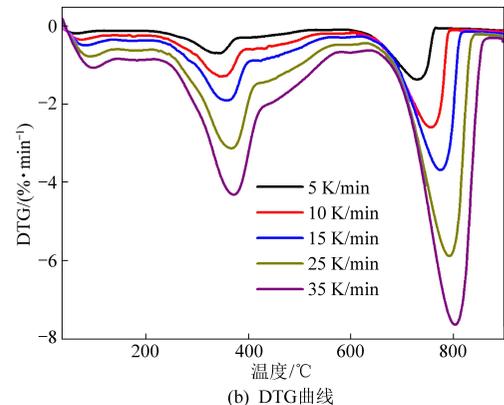
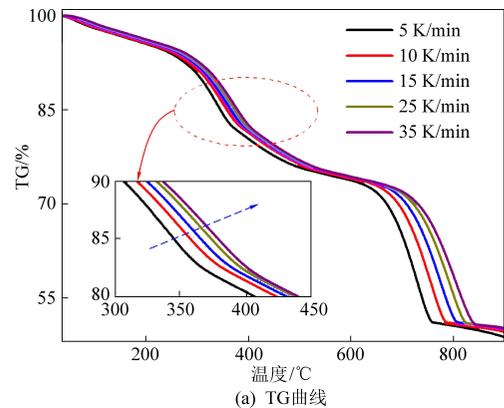


图 1 制浆造纸污泥在不同加热速率下的 TG-DTG 曲线
Fig. 1 TG-DTG curves of pulp and paper sludge at different heating rates

从DTG曲线可以得到最大质量损失速率和相应的峰值温度。制浆造纸污泥在第二和第三阶段出现了2个明显的DTG峰。当加热速率为5 K/min时,2个峰值温度分别为342.8℃和730.3℃。随着加热速率的增加,峰值温度逐渐升高,这是由热滞后所造成。

2.2 热解动力学分析

为获得制浆造纸污泥中每个有机组分的热解信息,采用高斯函数对有机物分解阶段的DTG数据进行解卷积分析。从DTG曲线可以发现2个明显的反应速率峰,因此解卷积分析时,拟合峰的数目初次设定为2,然后根据拟合效果(R^2)逐步增加峰的数目,直到 R^2 大于0.990。峰的数目为2时, R^2 为0.962;峰的数目为3时, R^2 为0.988,峰的数目为4时, R^2 达到了0.994。因此,最终确定解卷积分析将制浆造纸污泥的有机物分解过程分解为4个反应速率峰(图2),分别对应制浆造纸污泥中4个假组分的热解。值得注意的是,制浆造纸污泥中的有机物组成十分复杂,因此划分的4个组分并不表示污泥由4种真实的物质组成,而是多种具有相同分解行为的混合物代表一种假组分。假组分1的贡献率最大(45.00%),其热解温度在158.1~451.6℃,在307.0℃达到最大分解速

率。假组分2的贡献率为33.54%,热解温度在260.8~419.4℃,峰值温度为338.7℃。假组分3的贡献率为4.85%,热解温度在367.1~451.3℃,在408.4℃达到最大分解速率。假组分4的贡献率为16.61%,热解温度在353.5~538.6℃,峰值温度为447.9℃。

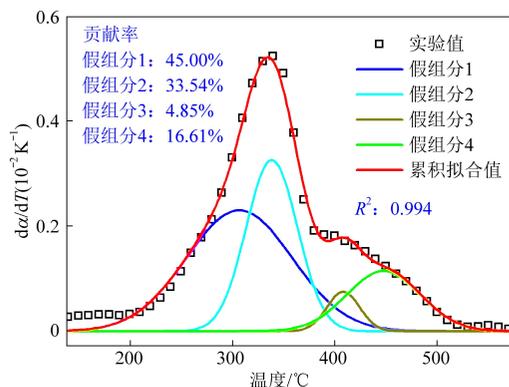


图2 升温速率为5 K/min时,制浆造纸污泥中有机物分解速率曲线的解卷积分析

Fig. 2 Deconvolution analysis of the decomposition rate curve of organic matter for pulp and paper sludge at 5 K/min

根据解卷积得到的热解信息,通过式(5)~(7)计算了4个假组分在不同转化分数(α)下的表观活化能(E_a),最终结果如图3所示。

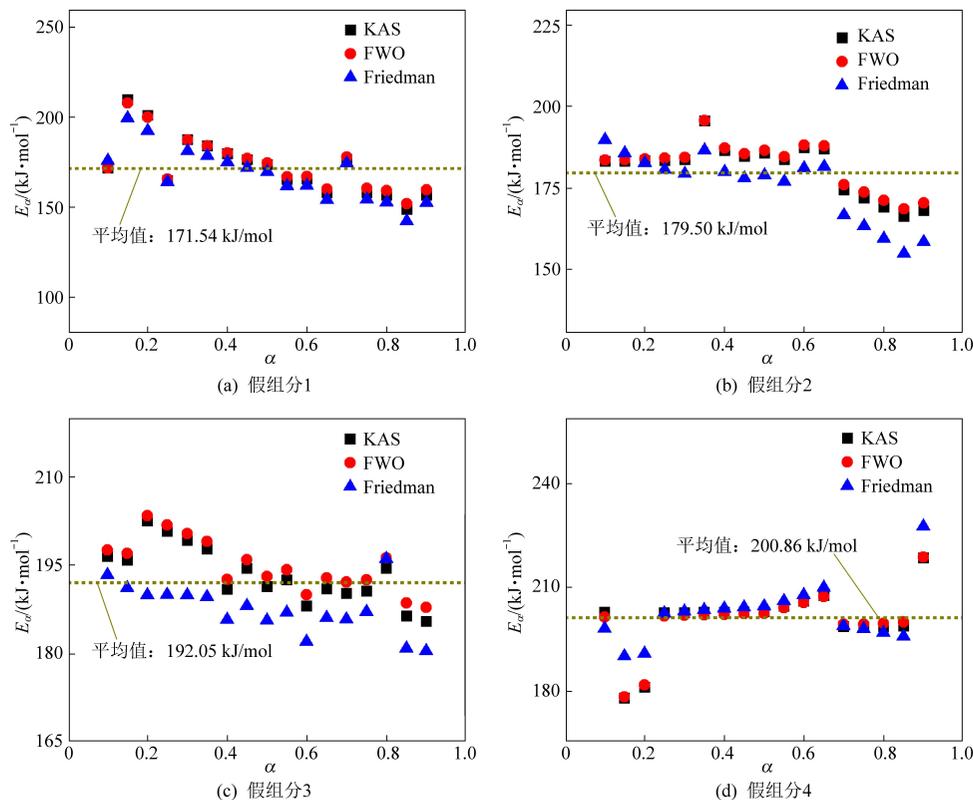


图3 各组分在不同 α 值下的表观活化能

Fig. 3 Apparent activation energy of each component at different α

可以看出, KAS 和 FWO 法计算出的 E_α 基本一致, 而 Friedman 法和前两种方法得到的结果略有不同, 这是由于 KAS 和 FWO 法均为积分形式的等转化法, 然而 Friedman 法为微分形式的等转化法, 微分形式的等转化法基于转化速率数据(即 DTG), 数据噪声对其结果影响较大。随着 α 的增加, 各组分的 E_α 均发生了一定的变化, 这表明这些组分的热解过程依然存在大量的平行反应。对于假组分 1、2 和 3, 随着 α 的增加, 其 E_α 逐渐降低; 对于假组分 4, E_α 在反应的后期有所增加, 这主要对应于热解炭的生成, 该过程需要较高的能量。图 3 还展示了假组分 1~4 在整个分解阶段的平均 E_α , 分别为 171.54、179.50、192.05、200.86 kJ/mol。 E_α 表示反应开始到形成产物之前必须克服的能量障碍, 这表明假组分 1 的热解相对容易, 而假组分 4 的热解则需要较高的能量。LIN 等^[16] 基于单组分, 采用 Starink 和 Friedman 法计算得到制浆造纸

污泥热解的 E_α 分别为 188~257 kJ/mol 和 180~246 kJ/mol, 与本文的结果基本一致。

图 4(a) 展示了各组分的动力学补偿效应, E_α 和指前因子 (A_α) 的对数值 ($\ln(A_\alpha)$) 呈现出较强的线性关系, 其相关系数 R^2 均大于 0.980。通过拟合直线的截距和斜率可以计算出各组分 i 的动力学补偿参数 a_i 和 b_i , 结果见表 3。确定动力学补偿参数后, 根据式 (8) 可计算出 A_α , 其中 E_α 选择 KAS、FWO 和 Friedman 法的平均值。图 4(b) 为各组分在不同转化分数 (α) 下的 A_α , 可以看出假组分 1~4 的变化范围分别为 $1.74 \times 10^{11} \sim 8.34 \times 10^{16}$ 、 $1.47 \times 10^{11} \sim 5.55 \times 10^{13}$ 、 $1.40 \times 10^{11} \sim 1.55 \times 10^{12}$ 和 $1.67 \times 10^{10} \sim 1.34 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 。 $A_\alpha < 10^9 \text{ s}^{-1}$, 表明热解过程由表面反应控制; 而 $A_\alpha \geq 10^9 \text{ s}^{-1}$, 则表明热解过程发生着更加复杂的化学反应^[17]。在整个热转化过程, 每个假组分的 A_α 值均大于 10^9 s^{-1} , 这表明了其热解过程的复杂性。

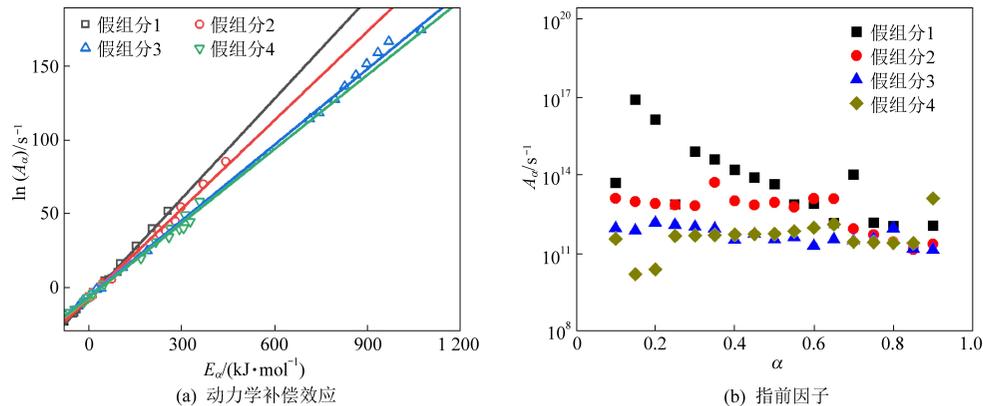


图 4 各组分的动力学补偿效应和在不同 α 值下的指前因子

Fig. 4 Kinetics compensation effects of each component and the pre-exponential factor at different α

表 3 各组分的动力学补偿参数

Table 3 Kinetics compensation parameters for each component

参数	假组分 1	假组分 2	假组分 3	假组分 4
a_i	-7.516	-7.075	-6.097	-6.875
b_i	0.226	0.201	0.172	0.168
R^2	0.993	0.996	0.998	0.900

图 5 显示了各组分在不同加热速率下的实验主图曲线以及常见的理论主图曲线。对比各组分的实验主图与理论主图曲线的重合情况, 以分析其热解反应机理。由图可以得出, 各组分的实验主图明显不同, 这表明 4 个假组分的热解过程遵循不同的反应机理。不同加热速率下的实验主图基本一致, 这表明各组分的热解反应机理

不会随加热速率的增加而改变。此外, 随着 α 的增加, 各组分的热解反应机理也会发生一定的变化。反应机理模型的不断变化, 表明其热解过程的复杂性, 该结果也验证了高 A_α 值 ($\geq 10^9 \text{ s}^{-1}$)。对于假组分 1, 在反应初期 ($\alpha < 0.25$) 遵循三维扩散模型 (D3), 然后逐渐转向反应级数模型。对于假组分 2, 当 $0.10 < \alpha < 0.55$ 时, 其热解过程遵循反应级数模型 (F1, F2), 当 $\alpha > 0.55$ 时, 又逐渐向扩散模型转变 (D1、D2、D3)。对于假组分 3, 当 $0.10 < \alpha < 0.20$ 时, 其热解过程服从随机成核和核生长模型 (A2), 随着热解程度的深入, 反应变得更加复杂, 其实验主图与理论主图不重合。对于假组分 4, 在整个热解过程遵循反应级数模型 (F2)。

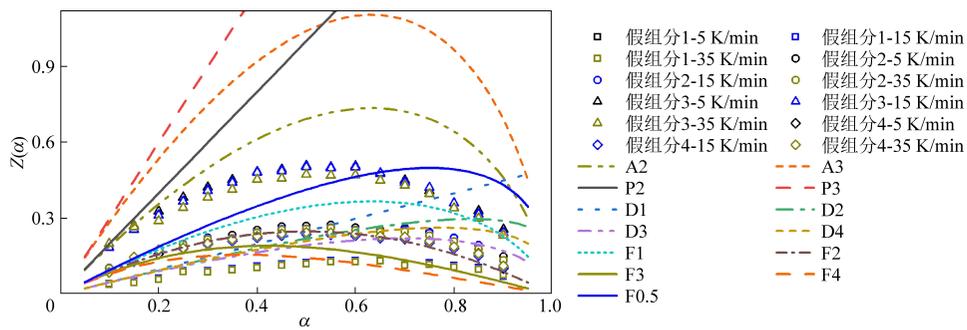


图 5 不同加热速率下的实验主图与理论模型主图的比较

Fig. 5 Comparison of experimental master plot curves with theoretical model master plot curves at different heating rates

2.3 热力学分析

根据式(12)(13)计算了各假组分在不同 α 值下的焓变(ΔH)、熵变(ΔS)以及吉布斯自由能(ΔG),结果如图 6 所示。 ΔH 也称为生成焓,是指制浆造纸污泥中的有机物质热解生成热解油、热解气和焦炭所消耗的总能量^[18]。从图 6(a)可以发现,各假组分的 ΔH 在整个转化过程均为正值,这揭示了热解反应的吸热特性,需要外部提供一定的能量维持热解反应的进行。此外,各组分的 ΔH 与 E_a 之间的差值约为 4~6 kJ/mol,其他学者在研究城市污水污泥^[18]、废弃生物质^[19]的热解时,也发现了相同的规律。较低的能量差有利于促进活化络合物的形成^[20]。 ΔG 表示活化络合物形成过程中反应体系总能量的增加^[21]。从图 6(b)可以看出,在整个热解过程,各组分的 ΔG 变化较小;假组分 1~4 的 ΔG 变化范围依次为 162.02~168.91、185.10~186.66、211.80~211.89、221.74~223.25 kJ/mol。 ΔS 是热解反应系统的状态函数,代表着系统无序程度的大小。由图 6(c)可知,假组分 1 和假组分 2 的 ΔS 出现正负值交替出现的情况,而假组分 3 和假组分 4 在整个热解过程均为正值。 ΔS 值为正表示反应从有序状态变为无序状态,而负值表示键解离产生的物质比原始反应物更加有序,且更加接近热力学平衡^[22]。

2.4 热解产物分析

2.4.1 FTIR 分析

采用 TG-FTIR 技术,对制浆造纸污泥在热解过程中的挥发性产物进行了实时分析,图 7 为原样在 15 K/min 加热速率下的 3D/2D-FTIR 谱图。从图 7(a)可以观察到热解挥发性产物的释放主要集中在 200~600 °C 和 600~900 °C 2 个热解温度区间内,该结果与 TG-DTG 曲线一致,分别对应制浆造纸污泥中的有机物质和矿物质的分解过程。

为了进一步分析热解蒸汽的成分,图 7(b)展

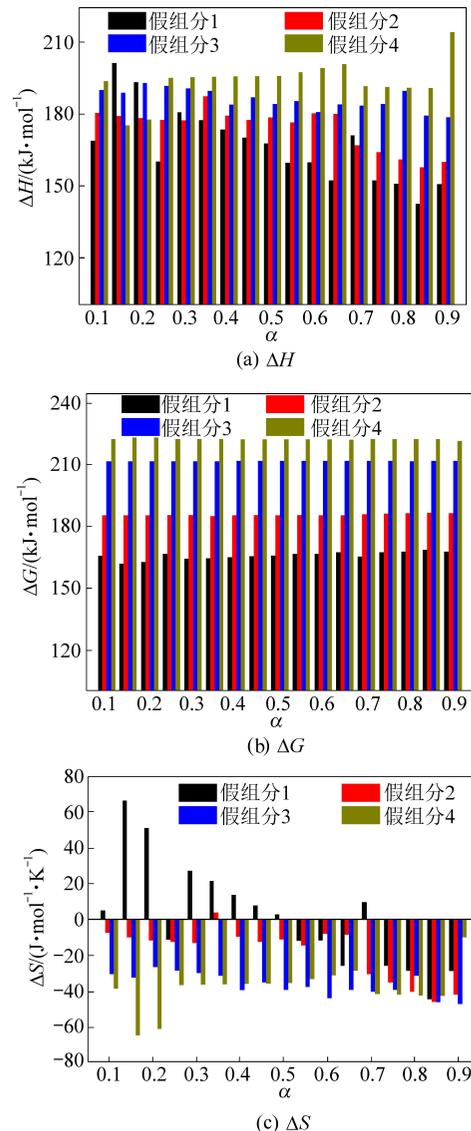


图 6 各组分在不同 α 值下的热力学参数
Fig. 6 Thermodynamic parameters of each component at different α

示了上述 2 个热解阶段 DTG 峰值温度下的二维 FTIR 谱图,不同波数下的吸收峰对应着不同的物质。4 000~3 500 cm^{-1} 为 O—H 键的伸缩振动,对应水蒸气的形成。在 2 950~2 750 cm^{-1} 附近的峰

主要是 C—H 键的伸缩振动,代表着 CH_4 ,主要来自热解过程中甲基($-\text{CH}_3$)和亚甲基($-\text{CH}_2-$)的断裂^[23]。2 400~2 240 cm^{-1} 和 780~560 cm^{-1} 的吸收峰主要为 CO_2 的特征峰;在 200~600 $^\circ\text{C}$ 时, CO_2 主要通过脱羧反应和羰基断裂生成;600~900 $^\circ\text{C}$ 时, CO_2 主要来自 CaCO_3 的分解。2 240~2 060 cm^{-1} 为 CO 的特征峰;在 200~600 $^\circ\text{C}$ 时,CO 主要来自醚和羰基的分解;600~900 $^\circ\text{C}$ 时,CO 来自 CO_2 和热解炭的 Boudouard 反应。1 850~1 600

cm^{-1} 为 C=O 官能团的吸收带,这表明酮、醛和羧酸类物质的存在。1 600~1 420 cm^{-1} 和 1 300~950 cm^{-1} 分别对应 C=C 键和 C—O 的伸缩振动,表明酚类、芳烃类、醚类和醇类物质的产生。此外,在 966 cm^{-1} 处还观察到 NH_3 的特征峰。775.6 $^\circ\text{C}$ 时的吸收峰主要出现在 2 400~2 240、780~560 和 2 240~2 060 cm^{-1} 处,这表明在高温下(600~900 $^\circ\text{C}$)的气体产物主要为 CO_2 和 CO。

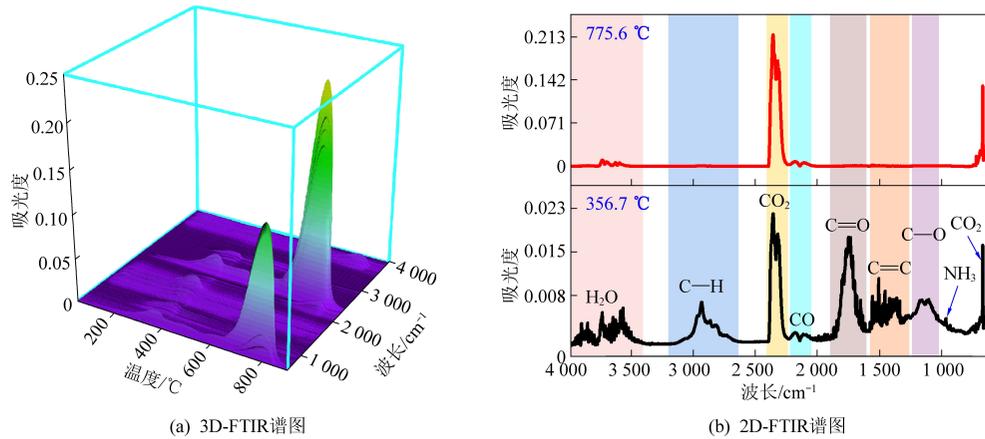


图 7 制浆造纸污泥热解挥发性产物的 FTIR 分析

Fig. 7 FTIR analysis of volatile products of pulp and paper sludge pyrolysis

2.4.2 Py-GC/MS 分析

为了进一步确定热解产物的具体组成情况,对制浆造纸污泥进行了 Py-GC/MS 实验分析,表 4 列出了鉴定出的主要成分。从表 4 可以看出,制浆造纸污泥热解挥发性产物的组成十分复杂,包含了芳香烃、脂类、有机酸、醇类、烯烃、酚类等化合物,这与 TG-FTIR 分析保持一致。在所有的热解产物中,芳烃类化合物具有非常高的浓度。相对浓度最高的是苯乙烯,其次是甲苯。苯乙烯的相对浓度高达 28.80%,甲苯的相对浓度也达到了 5.33%。苯乙烯和甲苯在化工领域中具有重要价

值。苯乙烯是合成聚合物的原料,例如聚苯乙烯(PS)和聚苯乙烯橡胶(SBR)。此外,苯乙烯还可用于生产合成纤维、橡胶、树脂等多种化工产品。甲苯是一种重要的溶剂,广泛应用于油漆、涂料、胶水、清漆等工业领域。此外,甲苯还是许多有机化合物的合成原料,用于生产对二甲苯、苯酚等化学品。在热解产物中,也鉴定出了相对含量较高的 1-丁醇(4.24%),其可能来自制浆造纸污泥中的油脂类物质的热解。因此,通过热解技术可以从制浆造纸污泥热解油中提取重要的化学品。

表 4 制浆造纸污泥热解挥发性产物的主要成分

Table 4 Main components of volatile products from pyrolysis of pulp and paper sludge

化合物	分子式	相对浓度/%	化合物	分子式	相对浓度/%
1-丁醇	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	4.24	己酸-2-苯乙酯	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$	1.90
环丙基甲醇	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	0.51	2-咪唑甲酸-3-苯基丙酯	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$	0.44
己醛	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	0.41	1,3-二苯丙烷	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}$	1.17
3-己烯酸	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$	0.59	11,13-二羟基-5-十四烷炔酸甲酯	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_4$	0.43
甲苯	C_7H_8	5.33	3,4-二乙基联苯	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}$	1.50
1-辛炔-3-醇	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$	0.64	6-乙烯基-2,4,5,6,7,7a-六氢-3,6-二甲基- α -亚甲基-2-氧代,甲基,4a,5,8,8a-四氢-4-羟基-1(4H)-5-苯并咪唑乙酸	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4$	0.50
乙基苯	C_8H_{10}	1.22	棕榈酸	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	1.19

续表

化合物	分子式	相对浓度/%	化合物	分子式	相对浓度/%
苯乙烯	C ₈ H ₈	28.80	棕榈油酸	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	0.39
3-(羟甲基)-5-甲氧基苯酚	C ₈ H ₁₀ O ₃	0.45	棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.56
2-苯基-1-丙烯	C ₉ H ₁₀	2.67	5,8,11-十七三炔酸甲酯	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	1.05
3-壬炔酸	C ₉ H ₁₄ O ₂	0.56	葱烯	C ₁₈ H ₁₈	2.43
1,5-癸二炔	C ₁₀ H ₁₄	0.35	雌甾-1,3,5(10)-三烯-17β-醇	C ₁₈ H ₂₄ O	0.38
5-羟基-1-四氢萘酮	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	0.35	2,5-十八碳二炔酸甲酯	C ₁₉ H ₃₀ O ₂	1.02
2,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.46	2-甲基-Z,Z-3,13-十八烯醇	C ₁₉ H ₃₆ O	0.29
(R)-氧化柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆ O	0.80	赤霉素	C ₁₉ H ₂₂ O ₆	0.83
10-十一烯醛	C ₁₁ H ₂₀ O	0.49	雄甾-5,7-二烯-3-醇-17 酮	C ₁₉ H ₂₆ O ₂	1.02
3-羟基月桂酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	0.30	花生四烯酸	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	0.91

3 结 论

(1) 制浆造纸污泥的热解过程主要经历了干燥、有机物分解和 CaCO₃ 分解 3 个阶段。有机物的热分解主要集中在 140~600 °C, CaCO₃ 的分解主要在 600~900 °C, 这 2 个阶段的质量损失分别为 23.62% 和 24.04%。

(2) 解卷积分析可以将制浆造纸污泥中的有机物质拟合为 4 个假组分。4 个假组分在整个热解过程中的平均 E_a 分别为 171.54、179.50、192.05、200.86 kJ/mol; A_a 分别为 $1.74 \times 10^{11} \sim 8.34 \times 10^{16}$ 、 $1.47 \times 10^{11} \sim 5.55 \times 10^{13}$ 、 $1.40 \times 10^{11} \sim 1.55 \times 10^{12}$ 、 $1.67 \times 10^{10} \sim 1.34 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 。主图法分析表明 4 个假组分的热解过程遵循不同的反应机理模型; 随着转化分数增加每个组分的反应机理模型也会逐渐发生变化; 加热速率的改变对反应机理的影响不明显。

(3) 600~900 °C 阶段的气体产量明显高于 140~600 °C 阶段, 其在高温下 (600~900 °C) 气体产物主要为 CO₂ 和 CO。

(4) 热解产物中检测到含量较高的苯乙烯 (28.80%)、甲苯 (5.33%) 等化合物, 具有很高的应用价值。

参考文献 (References):

- [1] 中国造纸协会. 中国造纸工业 2022 年度报告 [R/OL]. (2023-05-12) [2024-1-10]. <http://www.chinappi.org/reps/20230512132924992237.html>.
- [2] 肖靛, 孙大琦, 石燕, 等. 废纸造纸废水处理技术的研究进展 [J]. 水处理技术, 2016, 42(1): 20-25.
XIAO Liang, SUN Daqi, SHI Yan, et al. Research progress on the treatment technology of regenerated papermaking wastewater [J]. Technology of Water Treatment, 2016, 42(1): 20-25.
- [3] OUADI M, FIVGA A, JAHANGIRI H, et al. A review of the valorization of paper industry wastes by thermochemical conversion [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(35): 15914-15929.
- [4] FAUBERT P, BARNABÉ S, BOUCHARD S, et al. Pulp and paper mill sludge management practices: What are the challenges to assess the impacts on greenhouse gas emissions? [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2016, 108: 107-133.
- [5] MÉNDEZ A, FIDALGO J M, GUERRERO F, et al. Characterization and pyrolysis behaviour of different paper mill waste materials [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009, 86(1): 66-73.
- [6] OUADI M, BRAMMER J G, YANG Y, et al. The intermediate pyrolysis of de-inking sludge to produce a sustainable liquid fuel [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 102: 24-32.
- [7] HOSSAIN A K, OUADI M, SIDDIQUI S U, et al. Experimental investigation of performance, emission and combustion characteristics of an indirect injection multi-cylinder CI engine fuelled by blends of de-inking sludge pyrolysis oil with biodiesel [J]. Fuel, 2013, 105: 135-142.
- [8] PAZ FERREIRO J, PLASENCIA P, GASCÓ G, et al. Biochar from pyrolysis of deinking paper sludge and its use in the remediation of Zn-polluted soils [J]. Land Degradation & Development, 2017, 28(1): 355-360.
- [9] MENDEZ A, PAZ FERREIRO J, ARAUJO F, et al. Biochar from pyrolysis of deinking paper sludge and its use in the treatment of a nickel polluted soil [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 107: 46-52.
- [10] SHEN T, ZHANG F, YANG S, et al. Comprehensive study on the pyrolysis process of chestnut processing waste (chestnut shells): Kinetic triplet, thermodynamic, in-situ monitoring of evolved gasses and analysis biochar [J]. Fuel, 2023, 331: 125944.
- [11] VYAZOVKIN S, BURNHAM A K, CRIADO J M, et al. IC-

- TAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data [J]. *Thermochemica Acta*, 2011, 520(1): 1–19.
- [12] CRIADO J M, MÁLEK J, ORTEGA A. Applicability of the master plots in kinetic analysis of non-isothermal data [J]. *Thermochemica Acta*, 1989, 147(2): 377–385.
- [13] SENUM G I, YANG R T. Rational approximations of the integral of the Arrhenius function [J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1977, 11(3): 445–447.
- [14] CHEN F, YANG S, HU J, et al. In situ catalytic pyrolysis of municipal sewage sludge under calcined copper slag: Thermokinetic analysis and real-time monitoring of evolved gases [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(43): 14381–14390.
- [15] SHARMA A, ARAVIND KUMAR A, MOHANTY B, et al. Critical insights into pyrolysis and co-pyrolysis of poplar and eucalyptus wood sawdust: Physico-chemical characterization, kinetic triplets, reaction mechanism, and thermodynamic analysis [J]. *Renewable Energy*, 2023, 210: 321–334.
- [16] LIN Y, MA X, YU Z, et al. Investigation on thermochemical behavior of co-pyrolysis between oil-palm solid wastes and paper sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 166: 444–450.
- [17] 李沫杉, 田宜水, 胡二峰, 等. 沼渣热解动力学、热力学分析及热解产物特性研究 [J]. *太阳能学报*, 2022, 43(6): 226–233.
- LI Moshan, TIAN Yishui, HU Erfeng, et al. Pyrolysis kinetics and thermodynamic analysis of biogas residue and its pyrolysis product characteristics research [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2022, 43(6): 226–233.
- [18] MPAHLELE K, MATJIE R H, OSIFO P O. Thermodynamics, kinetics and thermal decomposition characteristics of sewage sludge during slow pyrolysis [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 284: 112006.
- [19] SANGARÉ D, BOSTYN S, MOSCOSA SANTILLÁN M, et al. Comparative pyrolysis studies of lignocellulosic biomasses: On-line gas quantification, kinetics triplets, and thermodynamic parameters of the process [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 346: 126598.
- [20] KAUR R, GERA P, JHA M K, et al. Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of castor (*Ricinus communis*) residue using thermogravimetric analysis [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 250: 422–428.
- [21] TABAL A, BARAKAT A, ABOULKAS A, et al. Pyrolysis of ficus nitida wood: Determination of kinetic and thermodynamic parameters [J]. *Fuel*, 2021, 283: 119253.
- [22] TONG W, CAI Z, LIU Q, et al. Effect of pyrolysis temperature on bamboo char combustion: Reactivity, kinetics and thermodynamics [J]. *Energy*, 2020, 211: 118736.
- [23] MA Z, SUN Q, YE J, et al. Study on the thermal degradation behaviors and kinetics of alkali lignin for production of phenolic-rich bio-oil using TGA-FTIR and Py-GC/MS [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 117: 116–124.