



# 造纸污泥热化学处理的研究进展

袁梓涵 尹杰 尹艳山\* 杨博铭

(长沙理工大学能源与动力工程学院, 湖南长沙, 410114)

**摘要:** 介绍了造纸污泥以热解、气化和燃烧为主的热化学处理研究现状, 概述了造纸污泥热解与燃烧特性及反应动力学, 探讨了催化剂对造纸污泥热解的影响和反应气氛对造纸污泥气化特性的影响, 分析了造纸污泥与其他燃料共热解与共燃烧的研究方法。最后对造纸污泥的高效清洁利用进行了展望。

**关键词:** 造纸污泥; 热化学处理; 共热解; 共燃烧

**中图分类号:** TS79; X793

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.11981/j.issn.1000-6842.2019.02.60

造纸污泥是制浆造纸废水处理后的固体废弃物, 含有多种有机物与无机物, 其中有机物以纤维素为主, 还有少量半纤维素、木质素和生物污泥; 无机物主要来自制浆造纸过程添加的填料(如矾土、 $\text{CaCO}_3$ )、涂料(如高岭土)和凝聚剂等。根据废水处理过程的不同, 造纸污泥可以分为一级初沉污泥、二级生化处理污泥、混合污泥与脱墨污泥。

造纸污泥的传统处理方式包括填埋、投海、堆肥、直接焚烧和综合利用等。填埋和投海处理会对土壤和海洋环境产生病原体污染、盐分污染、氮磷污染、有机高聚物污染和重金属污染, 对人类及动物健康产生威胁。堆肥处理费时, 并且易产生臭气污染。直接焚烧处理容易产生二噁英等有毒气体, 对大气造成污染。综合利用对工艺技术和设备成本的要求较高, 在实际推广中有一定难度。2017年, 我国纸和纸板产量达11130万t, 较上年增长2.53%<sup>[1]</sup>。随着造纸工业规模的不断扩大与环保法规标准日趋严格, 传统的处理方式已不能满足节能减排的需要, 因此研究开发高效环保的造纸污泥处理技术势在必行。

在众多处理方式中, 热化学处理不仅可以回收造纸污泥中能量, 还可以获得可燃气体、生物油和焦炭等化工原料, 在经济和环境方面都具有重要意义。热化学处理主要包括热解、气化和燃烧3种处理方式。本文综述了造纸污泥热解、气化和燃烧处理的国内外研究进展, 并对造纸污泥高效清洁利用做出了展望。

## 1 造纸污泥的热解处理

热解技术最早出现在煤和木材的干馏过程中。热解是在还原气体气氛中加热有机物, 破坏有机物聚合物的结合状态, 将其分解为低分子物质。热解技术具有许多优势, 造纸污泥热解过程产生生物油、热解气和焦炭。热解产生的油经炼制可以用于工业生产, 还可以二次分解用于生产氢气; 热解气中含有甲烷等可燃成分, 作为燃料气回收利用价值相对较高; 热解气的析出以及造纸污泥中高含量  $\text{CaCO}_3$  的分解会在表面产生大量孔隙, 导致造纸污泥焦炭具有较强的吸附性, 可用作建筑材料与生物炭<sup>[2]</sup>等吸附剂。

### 1.1 热解特性与反应动力学

造纸污泥热解的主要产物包括焦油、炭、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$  以及  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$  等, 并随热解条件的变化而不同。根据 Arrhenius 定律, 造纸污泥热解的动力学方程如下:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = Ae^{-\frac{E}{RT}}(1-\alpha)^n \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (2)$$

式中,  $\alpha$  为反应转化率;  $m_0$  为样品初始质量, mg;  $m$  为反应中某时刻样品的质量, mg;  $m_\infty$  为反应完成后样品的残余质量, mg;  $t$  为反应时间, min;  $A$  为指前因子,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k$  为 Arrhenius 方程速率常数,

收稿日期: 2018-08-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(51206012); 湖南省高校创新平台开放基金项目(17K002); 国家留学基金湖南省地方合作项目(201708430196)。

作者简介: 袁梓涵, 男, 1993年生; 在读硕士研究生; 主要研究方向: 造纸污泥热化学处理。

\*通信联系人: 尹艳山, 博士, 讲师; 主要研究方向: 固体燃料热化学转化与燃烧污染控制; E-mail: yanshan.yin@csust.edu.cn。

$k = A \exp(-E/RT)$ ;  $E$  为反应活化能,  $\text{kJ/mol}$ ;  $R$  为理想气体常数,  $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ;  $n$  为总反应级数。

蒋旭光等<sup>[3]</sup>利用热重分析研究了造纸污泥的热解动力学,发现造纸污泥的热解是一级反应过程,并推导出造纸污泥的热解动力学方程为  $dw/dt = 4040 \exp(-8636/T)(1-w)$ ,为更进一步建立造纸污泥燃烧过程的数学模型奠定了基础。Vamvuka 等<sup>[4]</sup>的研究发现,在造纸污泥热解过程中,不同质量损失峰对应不同的组分,其中  $280 \sim 400^\circ\text{C}$  之间的峰是由半纤维素和纤维素热解造成的,在  $700 \sim 800^\circ\text{C}$  之间的峰是由于  $\text{CaCO}_3$  的分解。陈江等<sup>[5]</sup>的研究发现,造纸污泥的热解分为 3 个阶段:水分析出、挥发分析出、剩余有机物与矿物质分解,升温速率 ( $10$  和  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ) 对造纸污泥热解质量损失率的影响不明显。赵长遂等<sup>[6]</sup>发现,由于缓慢加热条件下碳化反应较强,随着升温速率的提高,造纸污泥的总挥发率增加,热解残渣中的碳含量降低。刘贤森等<sup>[7]</sup>研究了脱墨污泥的热解特性,发现脱墨污泥的热解包括水分析出、有机物质析出、矿物质分解和残留灰分这 4 个阶段,通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)发现,脱墨污泥中可能含有高岭土矿物质和苯环类有机官能团。

Lou 等<sup>[8]</sup>采用热重分析与气相色谱-质谱联用仪对脱墨污泥的热解产物进行了研究。结果表明,脱墨污泥的质量损失过程由脱水、挥发分析出、碳分解和  $\text{CaCO}_3$  分解 4 个阶段组成。热解的气体产物产率为  $29.78\%$ , 主要包含  $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ ; 液体产物产率为  $24.41\%$ , 主要含烷烃、芳烃和茚/萘等成分; 固体产物产率为  $45.81\%$ , 含有大量  $\text{CaCO}_3$ 。Devi 等<sup>[9]</sup>对造纸污泥热解产生的生物炭进行了分析,发现随着热解温度的升高,热解产生的生物炭产量降低,高含量的  $\text{CaCO}_3$  在热解过程中分解成  $\text{CaO}$  与  $\text{CO}_2$ , 导致生物炭的表面积增大; FT-IR 光谱显示,造纸污泥中的酸性官能团随着热解温度的升高而减少,导致生物炭的碱性增强。

Reckamp 等<sup>[10]</sup>在  $200 \sim 300^\circ\text{C}$  条件下研究了造纸污泥的酸水解和热还原预处理对热解产物的影响; 结果表明,预处理使造纸污泥热解的生物油产量降低,但左旋糖酐含量增加 17 倍,酸、醛和酮的总含量降低,生物油质量得到提高。Méndez 等<sup>[11]</sup>发现,再生纸造纸污泥和脱墨污泥的  $\text{CaCO}_3$  含量较高,纤维素含量较低,  $\text{CaCO}_3$  对造纸污泥的热解有促进作用,并且纤维素含量的提高会降低热解初始温度与最大质量速率温度,因此这两种污泥呈现出与原浆造纸污泥或纤维素不同的热解特性。

## 1.2 催化热解

催化剂对造纸污泥的热解过程影响很大。在热解过程中,添加催化剂能够缩短热解时间、降低所需温度、提高最终热解转化率、控制热解产品分布的范围等。杨琳等<sup>[12]</sup>利用热重分析仪研究了造纸污泥添加不同含金属化合物 ( $\text{NaCl}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) 后的热解特性,根据 Arrhenius 公式推导得到热解机理方程式和反应动力学参数。结果表明,这些催化剂降低了热解各特征温度、提高最大质量损失速率值和最终热解转化率,显著促进了造纸污泥热解,它们的催化活性按照  $\text{K}_2\text{CO}_3 > \text{NaCl} > \text{Al}_2\text{O}_3$  的顺序。

李桂菊等<sup>[13]</sup>研究了 6 种化合物 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KCl}$ ) 对造纸污泥热解的催化作用; 研究结果表明,钠盐的催化作用大小依次为  $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl}$ , 钾盐的催化作用大小依次为  $\text{K}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{SO}_4 > \text{KCl}$ 。负载催化剂后,造纸污泥热解各阶段反应温度降低,催化剂含量  $5\%$  时催化效果最佳,其中  $5\%$  含量的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  可使最大质量损失速率温度分别降低  $52^\circ\text{C}$  和  $48^\circ\text{C}$ 。

$\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnO}$  作为添加剂可以有效降低造纸污泥与市政垃圾共热解的热解起始温度与活化能,  $\text{ZnO}$  对降低焦炭产率有最好效果,  $\text{MgO}$  对降低焦炭产率有积极作用,而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对降低焦炭产率没有作用<sup>[14]</sup>。肖汉敏<sup>[15]</sup>利用热重分析仪研究了造纸污泥在氮气气氛下的催化热解特性及其动力学,发现催化剂对污泥热解的影响主要在  $400^\circ\text{C}$  以上,催化剂的活性按  $\text{MnO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CuO} > \text{CaO}$  的顺序。添加氯盐 ( $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$  和  $\text{NaCl}$ ) 可催化脱墨污泥的热解,在低温段 ( $220 \sim 370^\circ\text{C}$ ) 和高温段 ( $600 \sim 750^\circ\text{C}$ ), 这些氯盐均使脱墨污泥热解的起始温度和峰值温度向低温区域移动,催化活性大小顺序为  $\text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{ZnCl}_2 > \text{NaCl}$ , 而且最大质量损失速率明显低于添加催化剂前的值。中温段 ( $370 \sim 600^\circ\text{C}$ ) 催化剂对脱墨污泥热解的影响很小<sup>[16]</sup>。

李刚等<sup>[17]</sup>采用外热式反应釜加热装置研究了  $\text{CH}_3\text{COOK}$  对造纸污泥热解特性的影响,发现随着催化剂含量增加,热解气体产率先升高后降低,在催化剂含量为  $6\%$  时达到最大值  $34\%$ 。

综上所述,金属化合物特别是碱/碱土金属对于造纸污泥的热解具有一定的催化作用,添加催化剂后造纸污泥的热解起始温度与峰值温度以及活化能都降低。合理利用催化剂对提高造纸污泥热解效率、提高经济效益具有重要作用。

### 1.3 共热解特性与动力学

造纸污泥本身具有挥发分高、灰分高、热值低的特点,单独热解具有一定的局限性。将造纸污泥与其他燃料如煤、生物质等共热解,可以弥补造纸污泥单独热解的不足。但共热解并不是两者简单的叠加,一般来说,由于协同作用的存在,共热解会促进热解质量损失过程,同时影响热解气、固、液三相产物的产率及其成分。由于共热解物质的组成和结构都比较复杂,需要全面探索混配物的促进作用或催化作用的机理,并对共热解过程进行调节,从而改变质量损失过程,以提高目标产物的产率和品质。

张文丹等<sup>[18]</sup>研究了造纸污泥与烟煤的混合物在氮气气氛下的共热解特性并采用挥发分综合释放特性指数  $D$  表征样品的热解反应特性:

$$D = \frac{(dw/dt)_{\max}}{T_{\max} \cdot T_s \cdot \Delta T_{1/2}} \quad (3)$$

式中,  $T_s$  为挥发分初析温度,℃;  $(dw/dt)_{\max}$  为挥发分最大释放速率, %/min;  $T_{\max}$  为挥发分最大释放速率对应的温度,℃;  $\Delta T_{1/2}$  为  $(dw/dt)/(dw/dt)_{\max} = 1/2$  时的温度,℃。  $D$  值越大,表明样品的挥发分析出特性越好,热解反应越容易进行。结果表明,造纸污泥与烟煤混合物的挥发分综合释放特性指数高于烟煤单独热解的值,混合物的热解反应比烟煤单独热解更加容易进行,且前者的挥发分析出特性比烟煤单独热解更好。Cho 等<sup>[19]</sup>研究了造纸污泥与咖啡梗在  $\text{CO}_2$  气氛下共热解获得的生物炭特性,当造纸污泥与咖啡梗的质量比为 7:3 时热解获得的生物炭吸附性最好,还发现原料中 Fe/Ca 的存在对生物炭的吸附能力起促进作用。

Fang 等<sup>[20]</sup>研究了造纸污泥与市政垃圾的混合热解特性,发现在造纸污泥中加入垃圾燃料后,热解产物中比例最大的物质由酸变为乙醇,当两种燃料质量比例相同时,污染物 ( $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ ) 排放量降到最低<sup>[21]</sup>。在造纸污泥与市政垃圾的超声波热解过程中,超声波预处理的参数(频率、处理时间、功率)和混合物的比例都会影响混合物的热解特性。在频率为 100 kHz、功率为 300 W、造纸污泥质量分数为 30%、使用  $\text{MgO}$  作为添加剂的情况下超声波预处理混合物 2 h,热解产物中的含氧化合物含量最低<sup>[22]</sup>。

## 2 造纸污泥的气化处理

造纸污泥气化是在一定的热力学条件下,借助于  $\text{CO}_2$ 、水蒸气和空气的作用,使污泥的高聚物发生热

解、氧化、还原重整反应,最终转化为  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  和低分子烃类等可燃气体的过程。气化技术的优势主要体现在气化处理工艺所需占地面积小,减容效果较明显,能源利用效率高,同时有害气体  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  产生量较低,且不需要大量的后续清洁设备。

### 2.1 $\text{CO}_2$ 气化

造纸污泥  $\text{CO}_2$  气化过程中,首先反应的是造纸污泥中的挥发分,此时为快速热解过程,热解后残余物转化为焦炭,在高温条件下焦炭与  $\text{CO}_2$  反应生成  $\text{CO}$  与其他气体产物。

夏海渊等<sup>[23]</sup>利用 TG-FTIR 联用技术研究了脱墨污泥在  $\text{CO}_2$  气氛下的气化特性,发现在约 345℃ 时产生  $\text{CO}$  和羟基物质,483℃ 时产生苯和甲氧基化合物,约 800℃ 时产生大量  $\text{CO}$ ; 气化产品包括酮、羧酸、烯烃、芳香族化合物、烷烃、酯、醇、苯及苯的衍生物等。

### 2.2 超临界水气化

超临界水气化是以超临界状态下的水为反应介质,对原料进行一系列热解、氧化、还原等热化学反应的过程,主要产物为  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 、含  $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$  的烷烃等混合气体。较  $\text{CO}_2$  和空气气化等传统气化技术而言,超临界水气化技术有特殊优势。首先,物料不需要干燥处理;其次,在高温高压条件下得到的气体在压缩储气后不需太多的能量输入,在这个过程中,水不仅起到溶剂的作用,而且还参与了反应,降低了不同相间反应的传质阻力,从而达到较高的转化率。Zhang 等<sup>[24]</sup>对比研究了造纸污泥和污水污泥在不同反应温度下的超临界水气化特性,对于这两种污泥而言,低温条件与较短的反应时间均有利于高热值重油产品的产生,重油主要成分包括多种酚类化合物以及一些含氮化合物、长链烯烃和醇等,而合成气体的生成,例如  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  和其他轻烃并没有受到反应时间的影响,而是随着温度的升高而大大增强,在 550℃ 时达到最高产气量。与污水污泥相比,造纸污泥的挥发分和碱金属含量更高,重油和气体的产量更高,表明造纸污泥作为生物质能源的利用潜力。

Louw 等<sup>[25]</sup>以  $\text{K}_2\text{CO}_3$  或  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  为催化剂,研究了造纸污泥超临界水气化条件下  $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  的释放特性。研究发现,添加  $\text{K}_2\text{CO}_3$  后  $\text{H}_2$  产率提高,但气体产率远低于添加催化剂前的值,而添加  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  催化剂后,既能提高  $\text{H}_2$  和  $\text{CH}_4$  产率,又能提高碳效率和能源回收,并且气体组分接近平衡值。

### 2.3 空气气化

造纸污泥的空气气化是造纸污泥在低于燃烧所需的理论空气当量比条件下的不完全燃烧过程,最终生成以  $H_2$ 、 $CO$ 、 $CH_4$  等为主要成分的低热值混合燃气。王伟等<sup>[26]</sup>研究了造纸污泥在不同空气当量比条件下的产物释放特性。研究发现,焦油由可凝芳烃组成,其中苯酚和萘含量最高,气体产物包括  $H_2$ 、 $CO$ 、 $CH_4$ 、 $C_nH_m$  等,温度升高有利于  $H_2$  和  $CO$  的生成, $CH_4$  含量在  $600^\circ C$  时达到最大值。得到最佳气化工况温度为  $600^\circ C$ ,最佳空气当量比为  $0.3 \sim 0.4$ 。

## 3 造纸污泥的燃烧处理

通过燃烧可以最大限度地减小造纸污泥体积(焚烧后灰渣体积仅相当于机械脱水污泥的 10%),燃烧时所处的高温环境还可以破坏污泥里有毒物的有机分子结构,产生的热能可以用来发电或供热,燃烧后产生的灰渣也可用于资源化利用。

### 3.1 燃烧特性与反应动力学

李春雨等<sup>[27]</sup>利用热重分析法研究了造纸污泥的燃烧特性。发现造纸污泥的燃烧包括挥发分燃烧和固定碳燃烧两个阶段。由于造纸污泥中挥发分含量很高,固定碳含量极低,最低仅为 5.99%,因此造纸污泥的燃烧以挥发分为主。

Liu 等<sup>[28]</sup>通过热重分析研究了造纸污泥在不同富氧条件( $N_2$  与  $O_2$  的质量分数比值分别为 2:8、4:6、6:4、8:2)的燃烧特性,发现在不同气氛下,升温速率都会对造纸污泥的燃烧产生明显的影响,最大质量损失速率随着升温速率显著增加,并向高温区域移动。得到的热重曲线分为 3 个阶段,包括水分蒸发、挥发性物质析出与固定碳燃烧,其中后两个是主要质量损失阶段,在  $320 \sim 350^\circ C$  时质量损失 50%,在  $780 \sim 795^\circ C$  时质量损失 30%,超过  $800^\circ C$  后基本没有质量损失。

胡建红<sup>[29]</sup>研究了造纸污泥的燃烧特性,发现造纸污泥的着火温度为  $513^\circ C$ ,燃烧过程并不剧烈,综合燃烧性能不是很高。随着升温速率的增加,燃烧过程各特征温度均有所提高,燃烧反应区间向高温区偏移,产生燃烧滞后现象,但总燃尽率变化不大;同时微商热重曲线(DTG)峰值增大,燃烧曲线变宽,燃烧更剧烈。

### 3.2 共燃特性与动力学

与造纸污泥的单独燃烧相比,和其他固体燃料共燃可以更好地发挥各自的燃烧特性优势。张凝等<sup>[30]</sup>研究了造纸污泥与烟煤及泥煤混合物燃烧的特性与动

力学,并用燃尽指数表征燃烧特性,燃尽指数的计算公式为:

$$D_f = (dw/dt)_{\max} \Delta t_{1/2} t_m t_f \quad (4)$$

式中,  $(dw/dt)_{\max}$  为最大燃烧速度, %/min;  $\Delta t_{1/2}$  为  $(dw/dt)/(dw/dt)_{\max} = 1/2$  时对应的时间区间, min;  $t_m$  为最大燃烧速度所对应时间, min;  $t_f$  为燃尽所需时间, min。发现质量损失曲线包括 2 个挥发分燃烧阶段和 1 个固定碳燃烧阶段。混燃时,着火点向含量高的组分的值偏移;升温速率的提高与煤的掺混比例增加均导致燃尽指数增大。Liao 等<sup>[31]</sup>也发现,造纸污泥与贫煤混燃的着火与燃烧特性取决于污泥的掺混比,造纸污泥的掺混比例较低时,混燃特性与贫煤单纯燃烧的特性类似。Areprasert 等<sup>[32]</sup>将造纸污泥与烟煤及次烟煤在鼓泡流化床中进行共燃烧处理,发现造纸污泥与煤共燃既可以降低燃煤  $NO_x$  排放,还可以减少未燃尽碳损失。

造纸污泥的着火特性与稻草相近,当造纸污泥与稻草共燃时,燃尽温度随稻草添加比例增大而降低<sup>[33]</sup>。Xie 等<sup>[34]</sup>分析了造纸污泥与稻草的共燃烧动力学,通过 Ozawa-Flynn-Wall (OFW) 方法求解活化能,发现随着碳转化率的增大,活化能先减小后增大,当造纸污泥的掺混比为 20% 时平均活化能最小。

胡善超<sup>[35]</sup>采用热重方法分析了造纸污泥与生活垃圾(厨余垃圾、果皮、树木树枝、废纸、塑料和织物)的共燃烧特性。发现生活垃圾的着火温度和燃尽温度均低于造纸污泥的值;当造纸污泥含量小于 30% 时有强烈的燃烧反应;当造纸污泥含量超过 50% 时,造纸污泥与生活垃圾的内在反应会使共燃烧过程的残余物减少;造纸污泥含量为 80% 时平均活化能达到最小值(117.2 kJ/mol)。当造纸污泥与芒草共燃时,芒草掺混比大于 30% 时,共燃呈现较好的综合燃烧特性。升温速率的增大可能会影响反应过程中的传热温差和传热速率,导致混合燃料的着火温度、燃尽温度、最终质量残留率、最大质量损失速率及对应温度均出现不同程度的增大。基于综合燃烧指数和采用 OFW 方法以及 Starink 方法获取的不同转化率下的表观活化能和平均表观活化能发现,芒草掺混比为 70% 可能是较为理想的掺混比。

除了上述的实验研究,造纸污泥的燃烧处理还取得了一些中试和示范应用。玖龙纸业公司通过自行研发的化学改性调理技术,解决了废纸制浆废水处理中污泥脱水困难、湿度较高的难题<sup>[36]</sup>。利用废纸制浆废水一级污泥细小纤维多、湿强纸多、填料多的特点,将一级污泥与二级污泥干化后送入锅炉混合焚烧

(热量按 1000 kCal/kg 计), 可节省燃煤(热量按 5300 kCal/kg 计)22.64 t/d, 每年可减少 SO<sub>2</sub> 排放 9563 kg (按照燃煤含硫 0.8%, 锅炉脱硫效率 90% 计)<sup>[36]</sup>。由华泰股份有限公司和齐鲁工业大学联合开发的“造纸废渣无害化处理和综合利用技术与示范”项目, 对造纸过程中产生的脱墨污泥、中段水污泥、转鼓渣子等固废进行无害化焚烧处理, 以煤为辅助燃料进行混燃, 每年处理造纸废渣 27.06 万 t<sup>[37]</sup>。

总之, 造纸污泥与其他固体燃料共燃, 不仅可弥补造纸污泥热值低的劣势, 还可以改善其他燃料的燃烧特性, 如降低着火点、减小活化能等。但在实际应用时, 需要充分考虑造纸污泥与其他燃料的混合比例, 控制反应条件, 这样才能达到最佳的共燃效果。

#### 4 结 语

造纸污泥的热化学处理是一种高效清洁的利用方式, 可得到高热值产品, 如可燃气、生物油、焦炭等, 同时实现造纸污泥的无害化、减量化和资源化。国内外学者对造纸污泥的热化学转化研究, 主要集中在热解、气化和燃烧的反应动力学及气体和液体产物的释放规律, 关于造纸污泥热解与气化时固体产物的结构特性变化研究仍鲜见报道。造纸污泥共热解、共燃烧技术的实验室和中试研究可以为造纸污泥掺烧、同其他废物共同处置提供技术参数, 为造纸污泥的实际应用提供思路和理论依据, 提供切实可行且容易推广的共处理方式。随着造纸污泥热化学处理技术的发展, 造纸污泥与其他燃料共热解和共燃烧等处置将成为造纸污泥等固体废弃物的主要处理方式, 因此具有广阔的应用前景以及重要的研究意义。

#### 参 考 文 献

- [1] China Paper Association. China paper industry annual report 2017 [J]. China Pulp & Paper, 2018, 37(5): 77.  
中国造纸协会. 中国造纸工业 2017 年度报告[J]. 中国造纸, 2018, 37(5): 77.
- [2] Li B. Active biochar prepared by papenmaking sludge and its application for the treatment of lead(II) [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2013.  
李 斌. 利用造纸污泥制备活性生物炭及其对铅吸附性能的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2013.
- [3] Jiang X G, Chi Y, Yan J H, et al. Kinetics of sludge thermal pyrolysis[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1999(2): 111.  
蒋旭光, 池 涌, 严建华, 等. 污泥的热解动力学特性研究[J]. 环境科学学报, 1999(2): 111.
- [4] Vamvuka D, Salpigidou N, Kastanaki E, et al. Possibility of using paper sludge in co-firing applications[J]. Fuel, 2009, 88(4): 637.
- [5] Chen J, Huang L W, Gu Q N. Research on pyrolysis characteristics and kinetics of papersludge[J]. Environmental Science & Technology, 2006(1): 87.  
陈 江, 黄立维, 顾巧浓. 造纸污泥热解特性及动力学研究[J]. 环境科学与技术, 2006(1): 87.
- [6] Zhao C S, Huang C, Chen X P, et al. Pyrolysis experiments and kinetic study of pulp and paper mill sludge[J]. Journal of Nanjing Institute of Technology (Nature Science Edition), 2003(2): 1.  
赵长遂, 黄 超, 陈晓平, 等. 造纸污泥热解试验和化学动力学研究[J]. 南京工程学院学报(社会科学版), 2003(2): 1.
- [7] Liu X M, Jiang Z H, Wang C P, et al. The preliminary study on pyrolysis and infrared properties of de-inking sludge[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2009, 24(2): 47.  
刘贤淼, 江泽慧, 王春鹏, 等. 脱墨污泥热解及化学特性初步研究[J]. 中国造纸学报, 2009, 24(2): 47.
- [8] Lou R, Wu S, Lv G, et al. Energy and resource utilization of deinking sludge pyrolysis[J]. Applied Energy, 2010, 90(1): 21.
- [9] Devi P, Saroha A K. Effect of temperature on biochar properties during paper mill sludge pyrolysis [J]. International Journal of Chem Tech Research, 2013, 5(5): 682.
- [10] Reckamp J M, Garrido R A, Satrio J A. Selective pyrolysis of paper mill sludge by using pretreatment processes to enhance the quality of bio-oil and biochar products [J]. Biomass and Bioenergy, 2014, 71: 235.
- [11] 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.
- [12] Yang L, Ran J Y. Thermogravimetric study on the pyrolysis performance and its impact factors of several kinds of typical industrial sludge [J]. Journal of Chongqing University, 2010, 33(10): 42.  
杨 琳, 冉景煜. 几种典型工业污泥及混合物热解特性影响因素 [J]. 重庆大学学报, 2010, 33(10): 42.
- [13] Li G J, Zhao R Y. Effects of catalysts on paper mill sludge pyrolysis [J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2009, 24(4): 63.  
李桂菊, 赵茹玉. 催化剂对造纸污泥热解特性的影响 [J]. 中国造纸学报, 2009, 24(4): 63.
- [14] Fang S W, Yu Z S, Lin Y, et al. Effects of additives on the co-pyrolysis of municipal solid waste and paper sludge by using thermogravimetric analysis [J]. Bioresource Technology, 2016, 209: 265.
- [15] Xiao H M. Study on catalytic pyrolysis characteristics and kinetics of paper mill sludge [J]. Journal of Zhaoqing University, 2012, 33(2): 28.  
肖汉敏. 造纸污泥催化热解特性及其动力学研究 [J]. 肇庆学院学报, 2012, 33(2): 28.
- [16] Wang Y Y. Study on pyrolysis technology of deinking sludge [D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2015.  
王圆圆. 脱墨污泥热解工艺研究 [D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2015.
- [17] Li G, Wang G G, Lu J Y, et al. Effect of different pyrolysis factors on gas phase products generated from sludge pyrolysis [J]. Modern Chemical Industry, 2016, 36(3): 71.  
李 刚, 王格格, 陆江银, 等. 不同热解因素对污泥热解生成气相产物的影响 [J]. 现代化工, 2016, 36(3): 71.
- [18] Zhang W D, Dai C S. Pyrolysis characteristics of two mixed ligand of complexes soft coal and papermaking sludge [J]. Coal Conversion, 2012, 35(1): 13.

- 张文丹, 戴财胜. 烟煤与造纸污泥混配物的热解特性研究[J]. 煤炭转化, 2012, 35(1): 13.
- [19] Cho D W, Kwon E E, Kwon G, et al. Co-pyrolysis of paper mill sludge and spend coffee ground using CO<sub>2</sub> as reaction medium[J]. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2017, 21: 572.
- [20] Fang S W, Yu Z S, Lin Y, et al. A study on experimental characteristic of co-pyrolysis of municipal solid waste and paper mill sludge with additives[J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 111: 292.
- [21] Fang S W, Yu Z S, Ma X Q, et al. Co-pyrolysis characters between combustible solid waste and paper mill sludge by TG-FTIR and Py-GC/MS[J]. Energy Conversion and Management, 2017, 144: 114.
- [22] Fang S W, Gu W L, Chen L, et al. Ultrasonic pretreatment effects on the co-pyrolysis of municipal solid waste and paper sludge through orthogonal test[J]. Bioresource Technology, 2018, 258: 5.
- [23] Xia H Y, Yuan H Y, Wang G J, et al. Experimental study on pyrolysis and gasification characteristics of deinking sludge[J]. Paper Science & Technology, 2012, 31(3): 88.  
夏海渊, 袁洪友, 王贵金, 等. 脱墨污泥热解气化特性研究[J]. 造纸科学与技术, 2012, 31(3): 88.
- [24] Zhang L, Xu C C, Champagne P. Energy recovery from secondary pulp/paper-mill sludge and sewage sludge with supercritical water treatment[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(8): 2713.
- [25] Louw J, Schwarz C E, Burger A J. Catalytic supercritical water gasification of primary paper sludge using a homogeneous and heterogeneous catalyst: Experimental vs thermodynamic equilibrium results[J]. Bioresource Technology, 2016, 201: 111.
- [26] Wang W, Jin Y Q, Chen C, et al. Experimental study on characteristics of the products from air gasification of the paper sludge[J]. Energy Engineering, 2013(3): 55.  
王伟, 金余其, 陈 翀, 等. 造纸污泥空气气化产物特性的实验研究[J]. 能源工程, 2013(3): 55.
- [27] Li C Y, Jiang X G, Fei Z W, et al. Study on the combustion characteristics of the sludge from leather industry, paper industry and lake[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, 37(6): 757.  
李春雨, 蒋旭光, 费振伟, 等. 制革、造纸和湖泊污泥燃烧特性的研究[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(6): 757.
- [28] Liu K, Ma X Q, Xiao H M. Experimental and kinetic modeling of oxygen-enriched air combustion of paper mill sludge[J]. Waste Management, 2010, 30(7): 1206.
- [29] Hu J H. The experimental study on the combustion and pyrolysis characteristics of industrial sludge and its kinetic analysis[D]. Chongqing: Chongqing University, 2006.  
胡建红. 工业污泥热解和燃烧及动力学特性实验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2006.
- [30] Zhang N, Liu J Y, Zhou J B, et al. Investigation on the Co-combustion Characteristics of Pulverized Coal and Paper Mill Sludge[J]. Science & Technology Vision, 2014(23): 286.  
张 凝, 刘敬勇, 周剑波, 等. 造纸污泥与粉煤混燃的燃烧特性研究[J]. 科技视界, 2014(23): 286.
- [31] Liao X F, Ma X Q. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of coal and paper mill sludge[J]. Applied Energy, 2010, 87(11): 3526.
- [32] Areeprasert C, Scala F, Coppola A, et al. Fluidized bed co-combustion of hydrothermally treated paper sludge with two coals of different rank[J]. Fuel Processing Technology, 2016, 144: 230.
- [33] Li Y Z, Ma X Q, Shen C Q, et al. Combustion characteristics analysis and kinetic study on coal/sludge blends[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 37(11): 1.  
李玉忠, 马晓茜, 沈超青, 等. 造纸污泥与褐煤混合燃烧特性及动力学研究[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(11): 1.
- [34] Xie Z Q, Ma X Q. The thermal behaviour of the co-combustion between paper sludge and rice straw[J]. Bioresource Technology, 2013, 146: 611.
- [35] Hu S C. Study on thermal utilization of sludge blended with municipal solid waste/biomass[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.  
胡善超. 污泥和生活垃圾/生物质的混合热利用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [36] Fan H N, Li F M, Wu Z L. Nine Dragons Paper: Dry incineration of waste paper pulp sludge & Technological innovation to achieve waste recycling[J]. China Pulp & Paper Industry, 2012, 33(5): 35.  
樊善娜, 李飞明, 伍忠磊. 玖龙纸业: 废纸造纸污泥的干化焚烧技术创新实现废物资源化利用[J]. 中华纸业, 2012, 33(5): 35.
- [37] Cheng X M. Paper sludge and waste residue incineration project[J]. Fujian Paper Information, 2018(8): 9.  
成小敏. 造纸污泥及废渣焚烧项目[J]. 福建纸业信息, 2018(8): 9.

## Research Progress in Thermochemical Conversion of Paper Sludge

YUAN Zihan YIN Jie YIN Yanshan\* YANG Boming

(School of Energy and Power Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha, Hubei Province, 410114)

(\* E-mail: yanshan.yin@csust.edu.cn)

**Abstract:** The research progress in thermochemical conversion of paper sludge including pyrolysis, gasification and combustion were addressed. The characteristics and kinetics of paper sludge pyrolysis and combustion were summarized. The effect of catalysts on pyrolysis and the influence of atmosphere on gasification characteristics of paper sludge were discussed. The methods of co-pyrolysis and co-combustion of paper sludge with other fuels were also presented. Finally, the prospect of efficient and cleaner utilization of paper sludge was described.

**Keywords:** paper sludge; thermochemical conversion; co-pyrolysis; co-combustion

(责任编辑: 刘振华)