

基于 TG-MS/FTIR 的煤矸石与污泥共热解特性研究

李 灏, 付 元, 葛 鹏, 季晏平*, 杜海波, 吴小凡, 郦 青

(中煤科工集团杭州研究院有限公司, 浙江 杭州 311201)

摘要: 煤炭开采造成的煤矸石堆积会增加环境生态风险。热解技术以其清洁高效的处理特性, 成为煤矸石资源化研究的热点之一。探讨了有机污泥与煤矸石的共热解, 作为提升煤矸石热解特性和实现资源化利用的有效方法。通过热重质谱红外(TG-MS/FTIR)三联用方法, 研究了煤矸石与工业有机污泥混合共热解过程的热分解特性、动力学特性、挥发分分布及其相互作用。结果表明, 污泥和煤矸石的混合热解存在显著的协同效应。煤矸石与污泥混合共热解包括第一阶段(210~410 ℃)和第二阶段(410~584 ℃)。混合物热重曲线实验值与理论值的差异均为负值, 表明共热解过程中存在协同促进作用。同时, 热解性能参数的计算结果显示, 污泥的掺入显著提升了混合物的热解性能。通过 3 种热解动力学模型计算, 煤矸石和污泥的活化能分别为 314.00~321.55 kJ/mol 和 236.13~240.73 kJ/mol。数据对比发现, 污泥的掺混有效降低了混合物热解所需的活化能。傅里叶红外光谱(FTIR)分析表明, 具有高灰分特性的煤矸石在热解过程中几乎未产生明显的挥发分, 而煤矸石中的金属矿物与污泥挥发分的相互作用促进了 C_2H_2 、 C_3H_2 和 C_3H_4 等轻烃小分子的产生。研究结果表明, 煤矸石与污泥的共热解提升了热解性能和降低了活化能, 同时还增加了气体产物生成, 为煤矸石的热解资源化提供了有价值的参考。

关键词: 煤矸石; 有机污泥; 共热解; 动力学特性; 协同效应

中图分类号: X505

文献标识码: A

Co-pyrolysis Characteristics of Coal Gangue and Sludge by TG-MS/FTIR

LI Hao, FU Yuan, GE Peng, JI Yanping*, DU Haibo, WU Xiaofan, LI Qing

(CCTEG Hangzhou Research Institute Co., Ltd., Hangzhou 311201, China)

Abstract: The accumulation of coal gangue, a major solid waste generated from coal mining activities, poses increasingly severe environmental and ecological risks, such as soil contamination, water pollution, and landscape destruction. As an advanced thermal conversion technology, pyrolysis has emerged as a promising approach for coal gangue resource utilization due to its advantages of clean disposal, high efficiency, and minimal secondary pollution. Among various pyrolysis strategies, the co-pyrolysis of industrial organic sewage sludge with coal gangue has been considered an effective approach to enhance the pyrolysis characteristics of coal gangue and to achieve synergistic resource utilization of the solid wastes. In this study, a coupled thermogravimetry-mass spectrometry (TG-MS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) technique was employed, enabling real-time monitoring and comprehensive analysis of the pyrolysis process to investigate the thermal decomposition characteristics, kinetic properties, volatile distribution, and interactions during the co-

收稿日期: 2025-09-23

修回日期: 2025-11-12

接受日期: 2025-11-14

DOI: 10.20078/j.ccp.20251201

基金项目: 中煤科工集团杭州研究院科技创新创业自立项目(2025ZL-JC03)

第一作者: 李 灏(1998—), 男, 内蒙古苏尼特右旗人, 研究实习生, 主要研究方向为有机固废热化学处置研究。

E-mail: lihao1823689864@163.com

*通讯作者: 季晏平(1993—), 男, 云南昆明人, 助理研究员, 主要研究方向为土壤修复及固废资源化。E-mail: jypenetration@163.com

pyrolysis of coal gangue and sludge. The results revealed a significant synergistic effect in the co-pyrolysis of the mixtures. Specifically, the main pyrolysis process of the mixtures consisted of two distinct stages: the first stage (210–410 °C) dominated by the decomposition of light organic components in sludge; and the second stage (410–584 °C), primarily involving the cracking of heavy organic matter in both coal gangue and sludge. Notably, the differences between the experimental and theoretical thermogravimetric (TG) curves of the mixtures were negative, serving as direct evidence of the synergistic effect. Furthermore, calculations of key pyrolysis performance parameters confirmed that the addition of sludge effectively improved the overall pyrolysis performance of the mixture. Three widely used pyrolysis kinetic models—Kissinger–Akahira–Sunose, Ozawa–Flynn–Wall, and Starink—were applied to calculate the activation energy. The results showed that the activation energy of coal gangue and sludge alone ranged from 314.00 to 321.55 kJ/mol and 236.13 to 240.73 kJ/mol, respectively. A direct comparison of the data indicated that the addition of sludge significantly reduced the activation energy required for the co-pyrolysis of the mixtures, thereby lowering the energy barrier for thermal decomposition. Additionally, FTIR and MS results demonstrated that while coal gangue produced almost no detectable volatile products due to its high ash content, the interactions between metal minerals in coal gangue and volatile components released from sludge significantly promoted the generation of light hydrocarbon species (e.g., $C_2H_2^+$, $C_3H_3^+$, and $C_3H_7^+$ fragments). In conclusion, this study demonstrates that the synergistic effect in the co-pyrolysis of coal gangue and industrial organic sewage sludge enhances pyrolysis performance, reduces activation energy, and increases the yield of high-value gaseous products, providing a valuable theoretical reference and technical support for the resource utilization of coal gangue via pyrolysis and offering a sustainable solution for the joint disposal of coal gangue and sludge.

Keywords: Coal gangue; Organic sludge; Co-pyrolysis; Kinetic characteristics; Synergistic effect

0 引 言

煤炭在我国电力、钢铁生产、供热等多个能源工业生产行业中占据重要地位^[1]。然而煤矿生产过程中产生大量煤矸石等大宗固体废弃物, 2024 年煤矸石产量已达到 8.08 亿吨, 对土壤、地下水和大气等环境造成较高环境风险。煤矸石具有成分复杂、热值低等特性^[2], 导致其利用价值有限, 综合利用率较低。目前我国煤矸石贮存量已达到 70 亿吨^[3], 不仅占用大量土地资源, 其内含的大量有毒重金属还可能对周边土壤和地下水造成污染^[4]; 其自燃产生有毒有害气体污染周边环境^[5]; 此外, 其堆积体在降雨时易诱发泥石流、山体滑坡等地质灾害^[6]。因此, 如何高效清洁处置煤矸石并提高其资源利用率已成为亟需解决的难题。

目前煤矸石综合利用主要包括制作建筑材料^[7]、回收有价金属^[8]、燃烧发电^[9]、制作新型土壤^[10]、制作吸附材料^[11]等。热化学处置技术作为一种清洁高效处理技术, 可以实现煤矸石减量化、

无害化和资源化处理, 在经济和环境领域都具有重要意义^[12–13]。热处理技术包括燃烧、热解、气化等, 其中热解技术因其减量化、资源化、无害化效果显著, 已被广泛用于煤矸石热解特性的研究。ZENG 等^[14]研究煤矸石热解特征, 发现其最佳反应温度范围为 750~800 °C。CAO 等^[15]研究发现, 煤矸石热解过程中砷的释放浓度与煤矸石挥发分释放浓度呈正相关。XU 等^[16]比较了不同类型煤矸石的热解性能, 发现 500 °C 时高岭石型煤矸石会发生矿物相变。煤矸石高灰分和低挥发分的特点导致其热解效率低^[17], 气液产物产率低^[18], 针对该问题, 目前研究主要集中于选择产量大、可再生、挥发性高的有机固废与煤矸石共热解, 提升其热解性能^[19]。DU 等^[20]发现生物质的添加可以降低煤矸石热解活化能的同时提高其产气率。HUO 等^[21]将煤矸石与柳枝共热解制备生物炭, 发现柳枝的掺混明显促进煤矸石的成碳反应。WANG 等^[22]将玉米芯与煤矸石共热解, 发现二者共热解有利于 H_2 生成。

污泥热解后可转化为合成气(H_2 、CO 和 CH_4)、

热解油和热解炭等产物,是一种高热值的清洁能源^[23]。LIN 等^[24]通过 TG-FTIR 技术研究污泥与油页岩共热解产物,发现低比例污泥与油页岩掺混可以提高甲烷产量。LIU 等^[25]利用煤矸石焦与含油污泥催化热解可以生成富氢气体。此外,由于污泥的硫含量和灰分远低于煤矸石,在煤矸石热解过程中掺入污泥共热解可以对煤矸石进行减量化处理的同时减少其污染物排放。污泥的掺混可以提升煤矸石热解效率,其协同作用可提高热解油和热解气产率^[26]。

本研究通过使用 TG-FTIR/MS 三联用设备,从热分解特性、动力学特性、挥发分产物三个角度对煤矸石与污泥共热解基础特性进行研究,探究二者共热解的主要反应温度范围、热失重规律、共热解协同效应和热解性能影响。采用 3 种动力学模型计算共热解过程的活化能分布。比较分析煤矸石与污泥不同掺混比对热解过程挥发性产物的影响。此外,通过分子结构角度分析煤矸

石与污泥共热解过程的反应机理。本研究对了解煤矸石与污泥共热解特性及其协同作用,提升煤矸石热解性能,实现煤矸石的资源化利用提供理论基础。

1 实验原料与方法

1.1 实验原料

本研究所用煤矸石取自陕北某煤矿,污泥取自舟山某食品加工废水处理厂。煤矸石与污泥在烘箱中 100 ℃ 下干燥 24 h,干燥后均由球磨机粉碎,得到粒径小于 0.5 mm 的样品。将煤矸石(CG)与污泥(SS)按不同质量比进行掺混,得到 5 组实验样品混合物,并命名为 CG(100% CG)、SS(100% SS)、C1S3(25% CG 和 75% SS)、C1S1(50% CG 和 50% SS)和 C3S1(75% CG 和 25% SS)。采用元素分析仪(德国 Elementar 公司 Vario EL III 全自动元素分析仪)和工业分析仪分析样品理化特性,5 种混合物的物理特性见表 1。

表 1 煤矸石、污泥及其混合物的原料特性

Table 1 Characteristics of coal gangue (CG), sewage sludge (SS), and their mixtures

实验样品	元素分析/%					工业分析/%			
	w(C _{ad})	w(H _{ad})	w(N _{ad})	w(O _{ad})	w(S _{ad})	M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}
CG	8.03	1.35	0.15	3.56	0.88	0.78	82.55	12.13	4.54
C3S1	13.53	2.33	0.84	9.02	0.80	1.20	71.02	22.22	5.56
C1S1	19.04	3.32	1.52	14.48	0.72	1.62	59.50	32.31	6.59
C1S3	24.54	4.30	2.21	19.93	0.64	2.03	47.97	42.39	7.61
SS	30.04	5.28	2.89	25.39	0.56	2.45	36.44	52.48	8.63

1.2 实验方法

本研究采用 TG(STA449 Jupiter)、FTIR(BRUKER, INVENIO-S)和 MS(QMS403 103 Aeolos)三联用设备研究了共热解过程中的热化学基础特性。使用 TG 设备测得实验原料反应过程的热失重曲线和主要反应温度范围;FTIR 和 MS 分析了反应过程产生的挥发性产物。本实验选取氮气作为惰性气体,首先通过使用气体流量计设定氮气流量为 20 mL/min,氮气吹扫气流量为 50 mL/min。在 TG 坩埚上放置(10 ± 0.2) mg 样品,初始温度设置为 40 ℃,选取 3 种加热速率,分别为 10、15 和 20 ℃/min,然后加热至 900 ℃。将热解气体通过加热的毛细管送入 MS 分析气体组分,同步用 FTIR 分析热解过程中挥发分产物的官能团。热解反应结束后,设备冷却至室温后取出剩余样品。每组热解实验重复 3 次,数据相对偏差均在

± 5% 以内,最终取平均值为实验结果。

1.3 热解动力学模型

本研究分析了煤矸石与污泥共热解过程中的动力学,选取 KAS、FWO 和 Starink 3 个热解动力学模型,热解动力学模型相关公式及具体算解流程如下所述。描述热降解过程的动力学方程如式(1):

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

式中: α 为转化率; t 为时间, s; $f(\alpha)$ 为热解质量变化函数, k 是反应速率常数。

$$\alpha = \frac{\omega_0 - \omega_t}{\omega_0 - \omega_\infty} \quad (2)$$

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

式中: ω_0 为初始样品质量, g; ω_t 为实际样品质量, g; ω_∞ 为最终样品质量, g; A 为指前因子, s⁻¹; E_a 为活

化能, kJ/mol; R 为通用气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为热力学温度, K。式(4)为升温速率, 将式(1)转化为式(5)。

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (4)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E\alpha}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

将变量代入式(5), 两边积分得到式(6):

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \left[\frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E\alpha}{RT}\right) \right] dT \quad (6)$$

此外, 令 $p(x)$ 为式(7):

$$p(x) = -2.3315 - 0.457 \frac{-E\alpha}{RT} \quad (7)$$

对式(6)的两端积分, 则根据 $p(x)$ 可得到 FWO、KAS、Starink 的方程, 分别对应式(8)~(10)。

$$\ln\beta = \ln\left[\frac{AE\alpha}{R} \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}\right] - 5.331 - 1.052 \frac{E\alpha}{RT} \quad (8)$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \left(\frac{-E\alpha}{RT}\right) - \ln\left[\left(\frac{E\alpha}{AR}\right) \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}\right] \quad (9)$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.8}}\right) = \text{Const} - 1.0037 \left[\frac{E\alpha}{RT\alpha}\right] \quad (10)$$

1.4 协同效应分析方法

通过比较热失重理论值与实验值的差异, 分析共热解过程中可能存在的协同效应。计算过程见式(11)(12)。

$$W_{\text{CAL}} = X_{\text{CG}} W_{\text{CG}} + X_{\text{SS}} W_{\text{SS}} \quad (11)$$

$$\Delta W = W_{\text{EXP}} - W_{\text{CAL}} \quad (12)$$

式中, X_{CG} 和 X_{SS} 分别表示煤矸石和污泥在混合物中的掺混比例, %; W_{CG} 和 W_{SS} 分别为煤矸石和污泥的热失重曲线值, %。 W_{EXP} 为实验失重曲线值, %; W_{CAL} 为煤矸石和污泥共热解过程的理论失重曲线值, %。 ΔW 表示共热解过程中的协同作用, $\Delta W < 0$ 表示协同促进了共热解过程, $\Delta W > 0$ 表示抑制了共热解过程^[27]。

1.5 综合热解指数

通过计算综合热解指数(CPI, I_{CP})分析热解过程中热解性能。计算过程如式(13)。

$$I_{\text{CP}} = \frac{DTG_{\text{max}} DTG_{\text{mean}} M_{\infty}}{T_i T_m \Delta T_{1/2}} \quad (13)$$

式中: DTG 为单个热解过程的质量损失率, %; DTG_{mean} 为平均质量损失率, %/min; DTG_{max} 为最大质量损失率, %/min; M_{∞} 为质量损失百分比, %; 其中 T_m 为最大失重速率对应的温度, °C; T_i 为初始热解温度, °C; $\Delta T_{1/2}$ 为 $DTG/DTG_{\text{max}}=1/2$ 时的温差。

2 结果与讨论

2.1 热分解特征

在 20 °C/min 的加热速率条件下, 煤矸石、污泥和混合物的热失重曲线如图 1 所示。热解主要反应阶段对应的温度和相关参数见表 2, T_i 为初始热解温度, °C; T_e 为终止热解温度, °C; T_{max} 为最大热失重速率对应的热解温度, °C; DTG_{max} 为最大热失重速率, %/min。

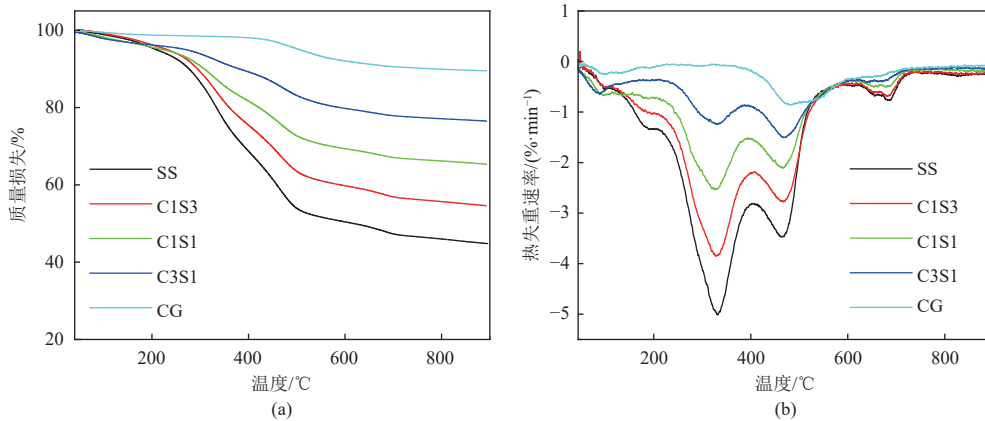


图 1 煤矸石、污泥和混合物的热解质量损失 (a) 和热失重速率曲线 (b)

Fig. 1 Pyrolysis mass loss (a) and thermogravimetric (TG) rate curves (b) of CG, SS, and their mixtures

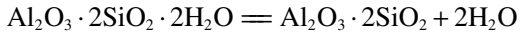
煤矸石的热解过程主要发生在 370~800 °C, 反应过程总质量损失为 10.49%, 该现象与文献^[28]相似。煤矸石热解可分为 3 个阶段, 第一阶段为 370~584 °C, 该阶段在 479 °C 出现 DTG 曲线峰

值, 对应最大热失重速率为 -1.50 °C/min。第一阶段主要为煤矸石热解过程中高岭石氧化铝八面体的结构羟基以水的形式析出, 其硅铝酸盐结构发生明显变化, 高岭石结构转变为偏高岭石结构^[29]。

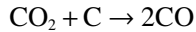
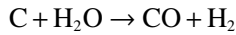
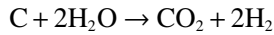
表 2 升温速率为 20 °C/min 时煤矸石、污泥及其混合物的热解特性

Table 2 Pyrolysis characteristics of CG, SS, and their mixtures at a heating rate of 20 °C/min

样品	反应第一阶段				反应第二阶段				固体残余率/%
	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$DTG_{\max}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$DTG_{\max}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	
SS	211.45	407.98	332.62	-5.00	407.98	584	463.10	-3.47	42.98
C1S3	210.67	409.54	326.86	-3.85	409.54	584	467.18	-2.75	54.60
C1S1	209.69	400.37	325.94	-2.54	400.37	584	471.39	-2.11	65.34
C3S1	214.77	391.98	322.86	-1.24	391.98	584	472.69	-1.50	76.49
CG	—	—	—	—	374.61	584	479.17	-0.86	89.51



第二阶段为 584~790 °C, 在 660 °C 左右出现肩峰, 可能是由于无机矿物组分黄铁矿分解, 释放少量气体, 虽热效应较弱, 但会叠加在其他反应上增强肩峰信号^[30]。第三阶段发生在 790 °C 以后, 此时煤矸石的 DTG 值不为 0, 这归因于炭的汽化, 第三阶段可能发生的具体反应如下^[31]。



污泥具有挥发分高和灰分低的特点, 其热失重曲线与煤矸石存在明显差异, 污泥反应过程总质量损失 57.02%, 远高于煤矸石。污泥热解过程可以分为 4 个阶段, 第一阶段(40~210 °C)为水分的蒸发和有机物的释放^[32]; 第二阶段发生在 210~410 °C, 在 332 °C 出现峰值为-5.00 °C/min 的最大热失重速率, 对应脂类和碳水化合物的分解^[33]; 第三阶段(410~584 °C)在 463 °C 左右出现峰值, 该阶段主要为污泥焦化并伴有挥发物的生成^[34]; 由于污泥含有较高灰分, 第四阶段在 584~780 °C 范围内出现明显失重峰。

煤矸石与污泥混合物的主要热解过程可分为 2 个阶段。在低于 200 °C 条件下混合物热解反应主要为水分蒸发和有机小分子释放^[35], C1S3、C1S1 和 C3S1 的质量损失分别为 4.58%、4.40% 和 3.80%。煤矸石的掺混减少了混合物的水分蒸发, 这是因为煤矸石中矿物组分(如高岭石、薄水铝石等)具有亲水性和粗糙表面, 能够吸附一定水分并延迟其在热处理过程中的释放。热解反应第一阶段(210~410 °C)主要为不稳定有机物分解成轻质油和小分子气体, C1S3、C1S1 和 C3S1 在该阶段的 DTG 峰对应温度分别为 326.86、325.94 和 322.86 °C。根据表 2 可知, 污泥的掺混在提升热失重速率的同时也提高 DTG 在第一阶段的峰值温度。第二

阶段(410~584 °C)的 DTG 峰出现在 467.18、471.39 和 472.69 °C, C1S3、C1S1 和 C3S1 在该反应阶段的质量损失分别为 14.30%、11.20% 和 8.65%。煤矸石的掺混增强热解过程的二次反应, 减少热解过程的质量损失。在 584 °C 后混合物热解主要反应包括无机矿物和残余有机组分的分解, 此外污泥热解焦炭与煤矸石金属矿物的相互作用导致其在 650 °C 左右出现肩峰^[36]。上述结果表明, 在混合物中掺入污泥对煤矸石的热解具有协同促进作用。

图 2 为在升温速率为 20 °C/min 的条件下, 煤矸石和污泥掺混后 C1S3、C1S1 和 C3S1 的热失重曲线计算值、实验值和 ΔW 随温度的变化规律。由图 2(a)可知, 在热解反应过程中混合物 C3S1 和 C1S1 热失重曲线的计算值均高于实验值, 对应图 2(b)中 C3S1 和 C1S1 的 ΔW 均为负值。C1S3 的 ΔW 随着温度升高而降低, 并在 200 °C 以后 ΔW 均为负值。该结果表明煤矸石和污泥共热解过程存在协同促进作用, 可能因为煤矸石中碱金属及其化合物对污泥热解存在催化作用^[37], 促进混合物中有机组分的分解, 加速挥发分的释放和碳的形成^[38], 从而促进热解反应。在 800 °C 后, 混合物的 ΔW 趋于稳定, 表明混合物的热解过程已经完成。综上所述, 通过对 ΔW 的分析可知, C1S3、C1S1 和 C3S1 在共热解过程中具有协同促进作用。

此外, 综合热解指数可以评价煤矸石、污泥及其混合物的热解性能, 热解指数值越高对应热解性能越好。表 3 为煤矸石、污泥及其混合物具体热解性能参数。根据表 3 可以发现煤矸石的 T_i 和 T_m 远远大于其它样品, 随着污泥掺混比增加, 样品的 T_i 逐渐降低, T_m 降至 320 °C 左右。上述数据表明污泥的掺混可以有效促进热解反应发生。

CPI、 DTG_{mean} 、 DTG_{max} 、 M_{∞} 和污泥掺混比的关系如图 3 所示。 M_{∞} 、 DTG_{mean} 和 DTG_{max} 随污泥掺混比的增加而升高, 与污泥掺混比呈线性关系,

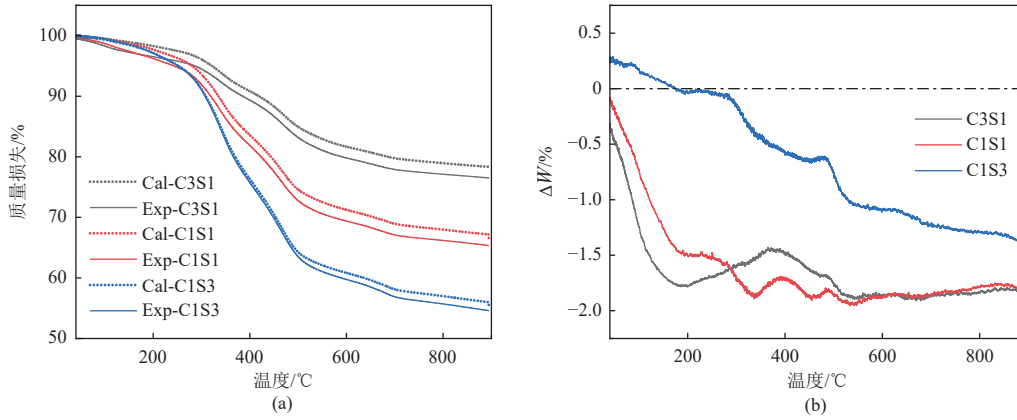


图2 煤矸石、污泥和混合物热失重曲线的实验值与计算值 (a) 和混合物的 ΔW 曲线 (b)

Fig. 2 Experimental and calculated thermogravimetric (TG) curves of CG, SS, and their mixtures (a), and ΔW curves of the mixtures (b)

表3 升温速率为 20 °C/min 时煤矸石、污泥及其混合物的热解性能参数

Table 3 Pyrolysis performance parameters of CG, SS, and their mixtures at a heating rate of 20 °C/min

样品	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$DTG_{\max}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	$DTG_{\text{mean}}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	$M_s/\%$	$\Delta T_{1/2}$	$I_{\text{CP}} \times 10^{-6}/(\%^3 \cdot \text{min}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-3})$
SS	142.23	332.62	-5.00	-1.42	57.02	230.49	37.19
C1S3	161.11	326.86	-3.85	-1.17	45.4	235.57	16.50
C1S1	219.46	325.94	-2.54	-0.87	34.66	244.68	4.39
C3S1	275.72	322.86	-1.50	-0.57	23.51	278.86	0.81
CG	430.33	479.17	-0.86	-0.25	10.49	145.98	0.07

R^2 值均大于 0.98, 证明混合物掺混比与 CPI、 DTG_{mean} 、 DTG_{max} 、 M_s 之间的关系具有较高可信度。煤矸石的 CPI 值为 $0.07 \times 10^{-6} \text{ } \%^3/(\text{min}^2 \cdot ^\circ\text{C}^3)$, 污泥 CPI 值为 $37.19 \times 10^{-6} \text{ } \%^3/(\text{min}^2 \cdot ^\circ\text{C}^3)$, 煤矸石与污泥 CPI 数值的差异表明煤矸石热解性能相对较差。混合物 C1S3、C1S1 和 C3S1 的 CPI 值分别为 16.50×10^{-6} 、 4.39×10^{-6} 和 $0.81 \times 10^{-6} \text{ } \%^3/(\text{min}^2 \cdot ^\circ\text{C}^3)$, 与污泥掺混比呈指数增长关系, 表明混合物的热解性能随着污泥含量的增加而提升。上述实验验证了污泥掺混有利于煤矸石的热解。

2.2 动力学分析

活化能为热解反应发生所需的最小能量。活化能的大小可以反映化学反应发生的难易程度, 活化能越小表示反应越容易发生^[39]。在本研究中, 采用 FWO、KAS 和 Starink 热解动力学模型分析活化能。 $\ln[\beta]$ 、 $\ln[\beta/T^2]$ 、 $\ln[\beta/T^{1.8}]$ 与 $1/T$ 的线性关系如图 S1 所示。表 S1 为不同升温速率 (10、15、20 °C/min) 下 FWO、KAS 和 Starink 的相关系数 (R^2) 和活化能。由表 S1 可知, 在热解反应转换率范围内 (0.2~0.8), 大部分活化能 R^2 均在 0.9 以上, 说明上述模型得到的活化能数据误差较小, 可

靠性较高。此外本研究对原料在不同动力学模型下拟合得到的活化能进行显著性检验。图 4 为在 3 种动力学模型下煤矸石热解活化能显著性情况, 在不同热解反应转换率 (0.2~0.8) 内, 其显著性差异 $p \leq 0.05$, 证明其数据具有显著性。污泥与煤矸石混合物的显著性检验结果在图 S2 所示, 数据均具有良好显著性。

由表 S1 可知, 通过 3 种热解动力学方法计算得到的活化能基本一致, 偏差小于 3%。煤矸石热解活化能随着热解反应进程呈现逐渐升高趋势, 在 $\alpha=0.2\sim0.3$ 之间, 活化能从 189.69~191.43 kJ/mol 缓慢上升至 194.84~196.24 kJ/mol, 对应煤矸石热解过程的初始阶段 ($\alpha \leq 0.3$)。然而在 $\alpha=0.4$ 时, 随着无机组分的热解^[40], 活化能呈现明显上升趋势。热解反应后期, 未参与反应的灰分覆盖了残渣的孔隙结构, 增加反应过程难度, 导致其相应转化阶段的活化能显著升高^[41], $\alpha=0.8$ 时达到最大值 (431.02~454.16 kJ/mol)。经计算, 煤矸石热解过程的平均活化能为 314.00~321.55 kJ/mol。图 5(a) 包含污泥热解过程活化能的变化。污泥的活化能平均值在 236.13~240.73 kJ/mol 之间。 $\alpha=0.2$ 时活

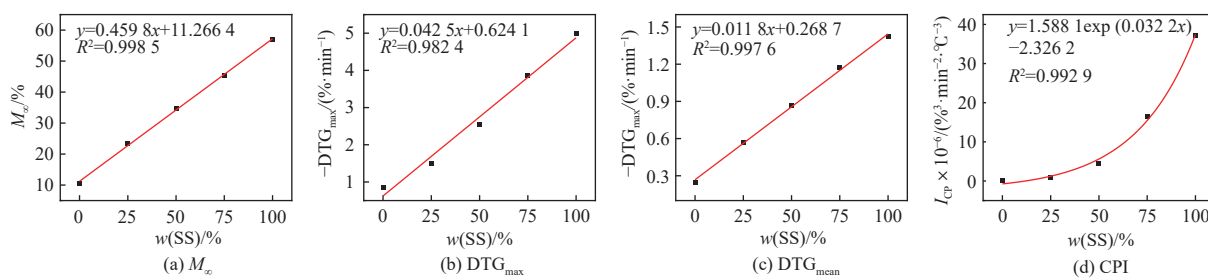


图3 煤矸石、污泥和混合物热解性能参数

Fig. 3 Pyrolysis performance parameters of coal CG, SS, and their mixtures

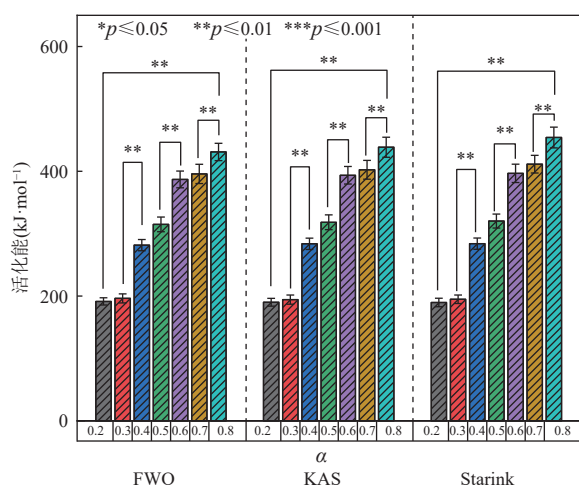


图4 煤矸石在不同动力学模型下热解过程显著性检验

Fig. 4 Significance tests of CG pyrolysis under different kinetic models

化能的值在 149.13~152.01 kJ/mol 之间, 活化能随着热解反应进程呈现缓慢上升趋势, 这种单调的增长趋势与随着反应深入, 挥发分逐渐减少, 焦炭逐渐增加相关^[42]。当 $\alpha=0.5$ 时, 活化能迅速增加到 264.70~270.29 kJ/mol, 这是由于污泥挥发性降低^[43], 对应污泥热解的主反应阶段 ($0.4 \leq \alpha \leq 0.6$)。

图 5(b)~(d) 分别为 C1S3、C1S1 和 C3S1 在 3 种热解动力学模型下的活化能变化规律。C1S3、C1S1 和 C3S1 的活化能在 α 范围内的变化趋势与煤矸石基本趋于一致, 均随着热解反应进程其活化能逐渐升高, 且在反应后期 ($\alpha \geq 0.6$) 混合物的活化能升高趋势明显, 这是因为煤矸石高灰分特性增加其热解难度。C1S3 和 C3S1 活化能分别在 $\alpha=0.5$ 和 $\alpha=0.6$ 出现活化能下降现象, 这可能是因为在混合物的主反应阶段, 煤矸石的金属矿物组分在热解过程中增加了活性位点, 导致表观活化能降低^[44]。通过热解动力学模型计算得到 C1S3、C1S1 和 C3S1 的活化能分别为 243.23~251.06、270.14~281.46 和 289.26~295.98 kJ/mol, 说明混合

物的活化能随着煤矸石含量的增加而上升。混合物的活化能变化说明共热解过程中煤矸石与污泥之间存在相互作用。因此选择更容易热解的污泥与煤矸石进行掺混共热解, 可以降低热解所需活化能从而提升混合物的热解特性。

2.3 挥发分产物

2.3.1 TG-FTIR 分析

利用 TG-FTIR 联用技术在线分析煤矸石、污泥及其混合物热解过程中的挥发性产物, 图 6 为热解过程中 4 000~600 cm^{-1} 波长范围内的红外光谱图。

图 6(a)~(b) 为污泥热解过程各个反应阶段的红外光谱图和 3D 图。在 184~210 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内没有出现明显吸收峰, 说明污泥主要热解反应还未开始。在 330 $^{\circ}\text{C}$ 温度起污泥开始热解, 在 4 000~3 500、3 080~2 800、2 400~2 300、1 840~1 600、961 和 669 cm^{-1} 处检测到多个吸收峰。4 000~3 500 cm^{-1} 处的吸收峰是在较低温度范围内由水、酚类和醇类的 O—H 拉伸振动引起的^[45]。2 925 cm^{-1} 处的吸收峰是由碳氢化合物和 CH_2 的拉伸振动引起^[46]。2 400~2 300 cm^{-1} 和 669 cm^{-1} 处明显的吸收峰归因于 CO_2 的释放, 这可能是由于污泥中氨基酸和蛋白质的羧基和羰基发生裂解^[47], 在 330 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内 CO_2 的吸收峰明显增强, 说明氨基酸和蛋白质的分解发生在较宽温度范围内。1 840~1 600 cm^{-1} 处的吸收峰是由于污泥中蛋白质、有机酸和糖类没有完全分解形成 CO_2 , 但已破坏不稳定的化学键, 形成具有 C=O 官能团的小分子^[48]。

煤矸石热解过程的红外光谱 3D 图和各个反应阶段的红外光谱图对应图 6(i)~(j)。与污泥相比, 煤矸石在整个波长范围内无明显吸收峰, 侧面证明其挥发分含量低的特点。3 694 cm^{-1} 处的峰为 H_2O 的特征峰^[49], 在 3 500~3 300 cm^{-1} 的系列吸

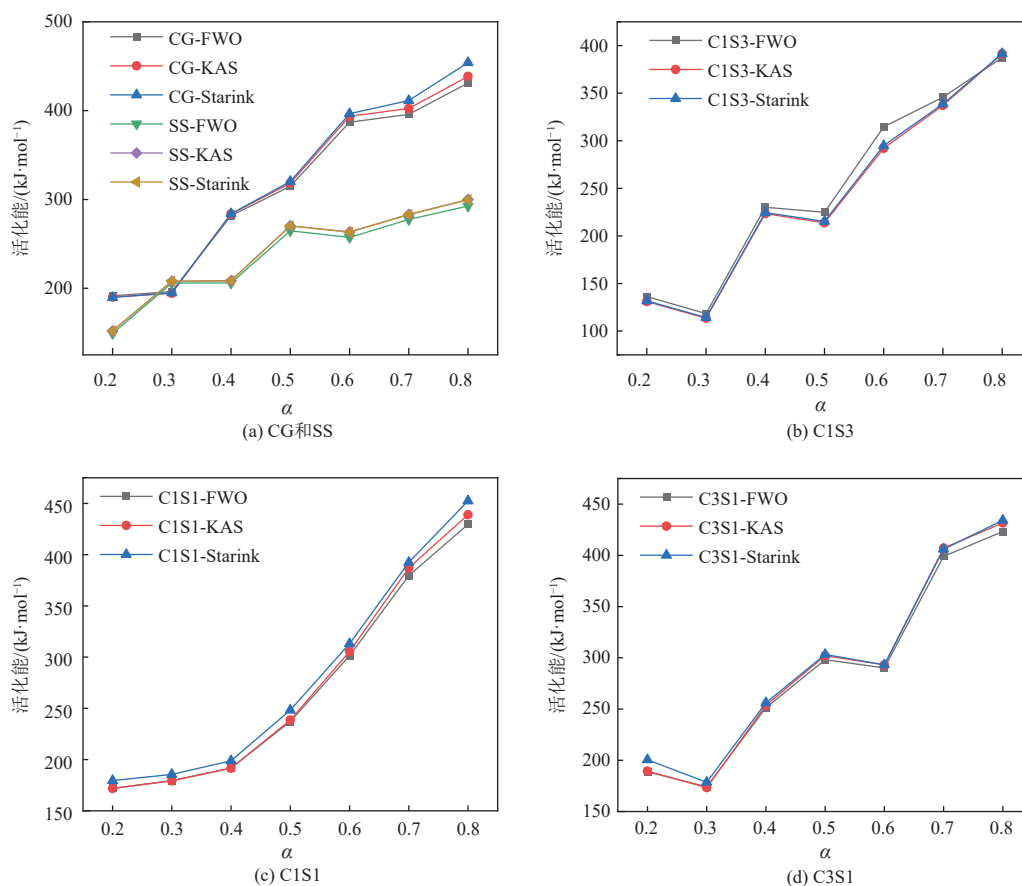


图5 煤矸石、污泥和混合物的活化能分布

Fig. 5 Activation energy distribution of CG, SS, and their mixtures

收峰对应于醇、酚和有机酸的—OH基团拉伸振动^[50]。2 400~2 300 cm^{-1} 处明显的吸收峰对应 CO_2 的释放。1 700~1 580 cm^{-1} 之间的吸收峰为 C—C或 C—O 拉伸振动^[51]。755 和 695 cm^{-1} 处的吸收峰响应 Si—O—Al 拉伸振动^[52]，1 034 cm^{-1} 处的吸收峰响应 Si—O—Si 拉伸，说明热解过程中煤矸石表面硅铝酸盐结构去除羟基，使高岭石结构转变为偏高岭石结构^[53]。

如图 6(c)~(h)，混合物与煤矸石、污泥单一热解相比其热解过程并没有产生新的吸收峰。与煤矸石相比，污泥的掺混促进混合物热解产生更多挥发分产物。3 080~2 800、1 840~1 600 和 961 cm^{-1} 处的吸收峰均是由于污泥掺混产生的。此外 2 400~2 300 cm^{-1} 吸收峰的强度随着污泥的掺混而逐渐增加。3 080~2 800 cm^{-1} 处的吸收峰在 467 $^{\circ}\text{C}$ 左右达到峰值，对应混合物热解反应第二阶段的 DTG 峰值。

2.3.2 TG-MS 分析

使用热重质谱(TG-MS)联用监控不同质荷比(m/z)对应的离子电流强度，检测了热解气体成分，

结合 FTIR 分析鉴定特定挥发性产物^[54]。图 7 为升温速率为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 条件下，煤矸石、污泥和混合物热解过程中挥发性产物的变化规律。 m/z 分别为 2、15、18、26、29、41、43 和 44，分别对应 H_2 、 CH_3^+ 、 H_2O 、 C_2H_2^+ 、 CHO^+ 、 C_3H_5^+ 、 C_3H_7^+ 和 CO_2 。

图 7(a)为 $m/z=2$ 时 H_2 随温度变化的曲线，可以发现污泥相对较高的氢含量导致其热解过程产生的 H_2 含量远高于煤矸石，且峰值在 515 $^{\circ}\text{C}$ 左右。煤矸石热解过程也会产生少量 H_2 ，其 H_2 峰值在 696 $^{\circ}\text{C}$ 左右，随着煤矸石掺混增加，混合物的 H_2 峰值温度也逐渐升高。图 7(b)为 $m/z=15$ 时 CH_3^+ 随温度变化的曲线，污泥对应 CH_3^+ 曲线的峰值较高，这是由于污泥中的有机物在相对较低温度下分解，形成中间产物 CH_3^+ 。热解气产物中 H_2O ($m/z=18$) 与温度的关系如图 7(c)所示，污泥相对较高的含水量导致其热解过程中产生更多 H_2O ，在 303 $^{\circ}\text{C}$ 和 505 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围出现 2 个峰，该现象可能是煤矸石与污泥共热解过程的相互作用造成。图 7(d)(f)和(g)分别为 C_2H_2^+ 、 C_3H_5^+ 和 C_3H_7^+ 3 种离子的曲线，呈现相似的规律，均在 493 $^{\circ}\text{C}$ 左

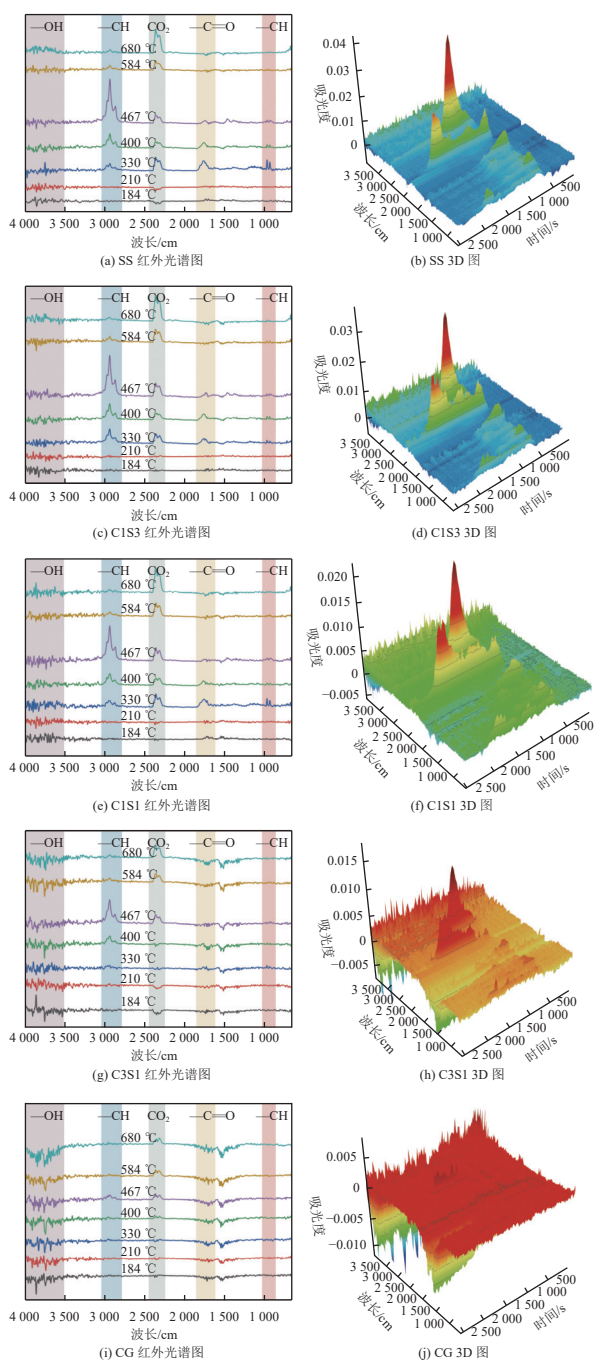


图6 煤矸石、污泥及其混合物的红外光谱和3D图
Fig. 6 FTIR spectra and corresponding 3D plots of CG, SS, and their mixtures

右出现峰值,根据上述红外光谱官能团分析可知,热解过程中 —CH_3 的拉伸振动是由于污泥含有的生物源烃类会在高温下发生断链反应: $\text{C}_x\text{H}_y \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{C}_k\text{H}_{2k+2} (n+k=x)$ ^[55],且 C_2H_2^+ 、 C_3H_3^+ 和 C_3H_7^+ 3种离子的产物分布均随着污泥的增加而升高。图7(e)为 CHO^+ 在热解过程产生的变化规律, CHO^+ 为污泥热解过程的主要产物,其峰值在521℃左右,该规律与已有研究^[56]相符。热解过程中 CO_2 的排

放规律如图7(h)所示,由于污泥本身具有较高的O/C比,且污泥中含有高浓度的脂肪族C—H官能团和C—O含氧官能团,因此随着污泥掺混比的增加,混合物的 CO_2 产量随之升高。煤矸石 CO_2 的生成主要来源于矸石中少量碳酸盐的分解与吸附 CO_2 的释放^[57],因此煤矸石的 CO_2 产量与污泥相比显著降低。由图7可知,在共热解过程的主要产物中, CHO^+ 产量最高,其次是 H_2O 、 CO_2 、 CH_3^+ 、 H_2 、 C_2H_2^+ 、 C_3H_3^+ 和 C_3H_7^+ 。大量轻烃气体生成可能是因为较高温度下煤矸石金属矿物与蒸汽作用生成Lewis酸^[58],该酸性位点会促进芳构化反应发生^[59],进而生成更多 H_2 和轻烃气体。对于混合物来说,污泥掺混后,上述产物生成量均提高。这种现象是由于与煤矸石相比,污泥丰富的有机质含量可以促进混合物共热解产物产生更多的 C_2H_2^+ 、 C_3H_3^+ 和 C_3H_7^+ 挥发性产物。

2.4 协同效应分析

图8阐述了煤矸石与污泥共热解的反应机理,高温条件下煤矸石与污泥中挥发性芳香族结构与烷基侧链断开,发生脱氢、脱羧、脱羰基和水气反应,然后与自由基结合生成 H_2 、 CO 、 CO_2 和轻烃气体^[60]。已有研究表明,在热解过程中碱金属能够促进有机固废生成更多的清洁气体产物^[61–62]。煤矸石中含有丰富的碱金属元素(如K、Na、Li等),主要以无机矿物组分(高岭石)的形式存在,可以作为污泥反应的催化位点。热解反应过程中煤矸石金属矿物活性位点暴露,污泥释放的挥发分会被煤矸石吸附在表面,并通过孔隙与金属矿物活性位点接触促进裂解进行脱氢反应^[63],水蒸气也以解离的方式吸附在催化剂载体上,使表面羟基化。在适当的温度下,羟基自由基迁移到活性位点,导致轻烃碎片和表面碳氧化成 CO 和 H_2 ^[64],生成更多小分子气体产物^[65]。同时高温条件下煤矸石的矿物组分表现出较高活性^[66],矿物组分会促进C—C和C—H的原位分解,促进反应生成更多的气体产物。反应过程中煤矸石焦表面金属矿物—O键断裂,与自由基反应形成芳香碎片自由基,生成气体和焦油^[67]。此外,煤矸石焦的多孔结构可以吸附焦油进而延长热解反应时间。

3 结 论

本研究采用TG-MS/FTIR三联用方法分析了煤矸石与污泥共热解过程的热分解特性、动力学特性、挥发分分布及其协同效应。热重结果表明,

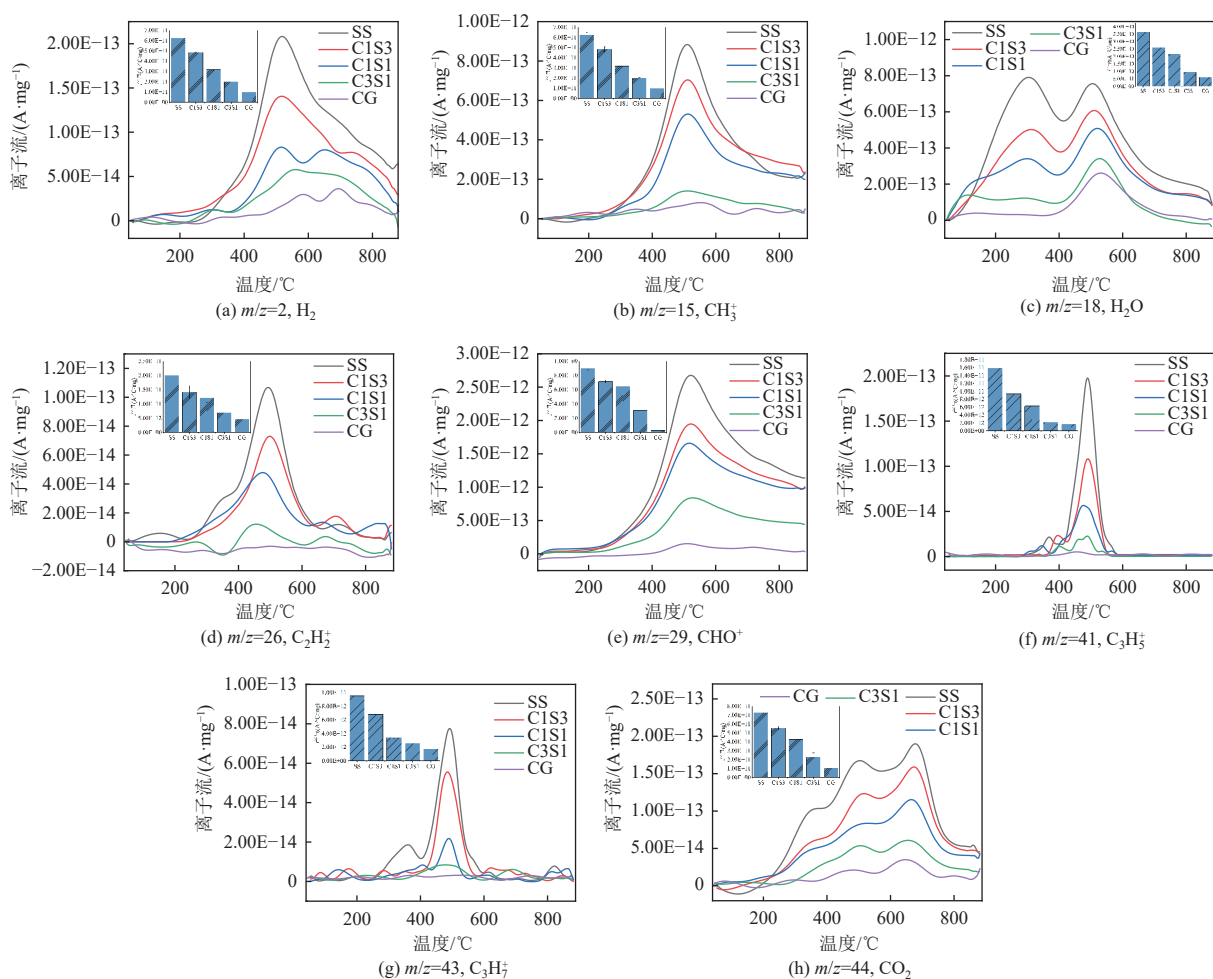


图 7 煤矸石、污泥及其混合物热解过程中离子碎片的释放曲线和产物分布

Fig. 7 Release curves of ion fragments and product distribution during the pyrolysis of CG, SS, and their mixtures

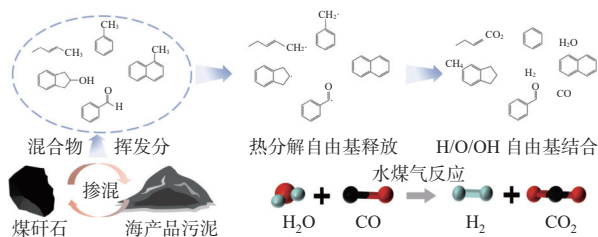


图 8 煤矸石与污泥共热解协同作用机理

Fig. 8 Synergistic co-pyrolysis mechanism of CG and SS

煤矸石主要热解阶段为 584~790 °C, 对应无机矿物高岭石的热分解, 污泥的掺混导致其混合物的主要热解过程为第一阶段(210~410 °C)和第二阶段(410~584 °C)。通过分析热重曲线实验值与理论值的差值发现, 混合物热解过程中的差值均为负值, 表明煤矸石与污泥共热解过程存在协同促进作用, 这可能与煤矸石金属矿物组分对污泥热解催化作用有关。此外, 综合热解指数计算结果表明, 污泥的掺混可以提升混合物的热解性能。通过 FWO、KAS、Starink 3 种热解动力学模型, 得

到煤矸石热解过程的平均活化能为 314.00~321.55 kJ/mol, 随着污泥掺混比例的增加, 混合物热解所需活化能可降低至 243.23~251.06 kJ/mol。煤矸石热解过程红外光谱图中无明显吸收峰, 而污泥的掺混可以促进混合物热解产生更多的挥发分产物。通过质谱分析, 发现由于污泥含有大分子烃类, 能够促进混合物热解过程生成 $C_2H_2^+$ 、 $C_3H_3^+$ 和 $C_3H_5^+$ 等轻烃物质。此外, 通过分析混合物共热解反应机理, 发现煤矸石金属矿物组分可以作为反应活性位点催化污泥挥发分反应生成更多 H_2 和轻烃气体产物。综上所述, 本研究表明煤矸石与污泥共热解存在协同促进作用, 为后续煤矸石资源化清洁处置提供参考。

参考文献 (References) :

- [1] 杨方亮, 许红娜. “十四五”煤炭行业生态环境保护与资源综合利用发展路径分析 [J]. 中国煤炭, 2021, 47(5): 73-82.

YANG Fangliang, XU Hongna. Analysis on the develop-

- ment path of ecological environment protection and resources comprehensive utilization in coal industry during the 14th Five-Year Plan period[J]. *China Coal*, 2021, 47(5) : 73–82.
- [2] 王玉涛. 煤矸石固废无害化处置与资源化综合利用现状与展望 [J]. *煤田地质与勘探*, 2022, 50(10): 54–66.
WANG Yutao. Status and prospect of harmless disposal and resource comprehensive utilization of solid waste of coal gangue[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2022, 50(10) : 54–66.
- [3] 竹涛, 武新娟, 邢成, 等. 煤矸石资源化利用现状与进展 [J]. *煤炭科学技术*, 2024, 52(1): 380–390.
ZHU Tao, WU Xinjuan, XING Cheng, et al. Current situation and progress of coal gangue resource utilization[J]. *Coal Science and Technology*, 2024, 52(1): 380–390.
- [4] 顾霖骏, 申艳军, 王念秦, 等. 煤矸石堆积区土壤重金属潜在危害评价及污染特征 [J]. *西安科技大学学报*, 2022, 42(5): 942–949.
GU Linjun, SHEN Yanjun, WANG Nianqin, et al. Pollution characteristics and potential risk assessment of heavy metals in soil of coal gangue accumulation areas[J]. *Journal of Xi'an University of Science and Technology*, 2022, 42(5): 942–949.
- [5] 田莉, 于晓萌, 秦津. 煤矸石资源化利用途径研究进展 [J]. *河北环境工程学院学报*, 2020, 30(5): 31–36.
TIAN Li, YU Xiaomeng, QIN Jin. Research progress in utilization of coal gangue resources[J]. *Journal of Hebei University of Environmental Engineering*, 2020, 30(5) : 31–36.
- [6] 张华林, 滕泽栋, 江晓亮, 等. 废弃煤矸石资源化利用研究进展 [J]. *环境化学*, 2024, 43(6): 1778–1791.
ZHANG Hualin, TENG Zedong, JIANG Xiaoliang, et al. Research progress on resource utilization of waste coal gangue[J]. *Environmental Chemistry*, 2024, 43(6) : 1778–1791.
- [7] 史晓凯, 陈文慧, 王浩, 等. 煤矸石规模化综合利用整体解决方案研究 [J]. *中国煤炭*, 2024, 50(3): 133–142.
SHI Xiaokai, CHEN Wenhui, WANG Hao, et al. Research on the overall solution of coal gangue large-scale comprehensive utilization[J]. *China Coal*, 2024, 50(3) : 133–142.
- [8] 李强, 王成行, 胡真, 等. 磁选–重选–浮选强化回收微细粒铬铁矿新工艺研究 [J]. *稀有金属*, 2021, 45(11) : 1359–1367.
LI Qiang, WANG Chenghang, HU Zhen, et al. New technology of enhanced recovery of fine-grained chromite by magnetic separation-gravity separation-flotation[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2021, 45(11): 1359–1367.
- [9] LI Jiayan, WANG Jinman. Comprehensive utilization and environmental risks of coal gangue: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 239: 117946.
- [10] LU Chang, ZHANG Shilin, WANG Jie, et al. Efficient activation of peroxymonosulfate by iron-containing mesoporous silica catalysts derived from iron tailings for degradation of organic pollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137044.
- [11] JIN Yuxuan, LIU Ze, HAN Le, et al. Synthesis of coal-analcime composite from coal gangue and its adsorption performance on heavy metal ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423: 127027.
- [12] 孙浩胜, 秦俊, 王君. 有机固废热化学处置研究进展 [C]//中国环境科学学会. 2021 年全国有机固废处理与资源化利用高峰论坛论文集. 成都, 2021: 97–104.
SUN Haosheng, QIN Jun, WANG Jun. Research progress on thermochemical treatment of organic solid waste[C]//Proceedings of the 2021 National Summit Forum on Organic Solid Waste Treatment and Resource Utilization. Chengdu, 2021: 97–104.
- [13] IYODO MOHAMMED H, GARBA K, ISA AHMED S, et al. Recent advances on strategies for upgrading biomass pyrolysis vapour to value-added bio-oils for bioenergy and chemicals[J]. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2023, 55: 102984.
- [14] ZENG Junjian, SU Yue, ZHAO Jigang, et al. Study on isothermal pyrolysis characteristics and kinetics of coarse-grained coal gangue[J]. *Solid Fuel Chemistry*, 2023, 57(2): 95–100.
- [15] CAO Yanzhi, NIU Xiangrui, GUO Shaoqing, et al. Release behavior of arsenic during pyrolysis of two Chinese coal gangues[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2019: 1801–1806.
- [16] XU Bohui, LIU Qinfu, AI Bo, et al. Thermal decomposition of selected coal gangue[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 131(2): 1413–1422.
- [17] BI Haobo, NI Zhanshi, TIAN Junjian, et al. The effect of biomass addition on pyrolysis characteristics and gas emission of coal gangue by multi-component reaction model and TG-FTIR-MS[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 798: 149290.
- [18] LI Yuhuan, ZHAO Hongyu, SUI Xin, et al. Studies on individual pyrolysis and co-pyrolysis of peat–biomass blends: Thermal decomposition behavior, possible synergism, product characteristic evaluations and kinetics[J]. *Fuel*, 2022, 310: 122280.
- [19] ZHANG Yuanyuan, ZHANG Zhezi, ZHU Mingming, et al. Interactions of coal gangue and pine sawdust during combustion of their blends studied using differential thermogravimetric analysis[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 214: 396–403.
- [20] DU Shilin, MAO Songbo, GUO Feiqiang, et al. Investigation of the catalytic performance of coal gangue char on biomass pyrolysis in a thermogravimetric analyzer and a fixed bed reactor[J]. *Fuel*, 2022, 328: 125216.
- [21] HUO Xinguang, JIA Xiangru, SONG Changzhong, et al.

- Investigation of co-pyrolysis characteristics of modified coal gangue and biomass[J]. *Thermochimica Acta*, 2021, 705: 179033.
- [22] WANG Baofeng, LIU Xiaohong, ZHANG Jinjun, et al. Pyrolysis behavior of corncob and coal gangue with modified medical stone and HZSM-5 based additives[J]. *Fuel*, 2018, 211: 816–826.
- [23] 钱琛. 海产品加工污泥热解资源化技术初步研究 [D]. 杭州: 浙江农林大学, 2018.
QIAN Can. Preliminary study on pyrolysis resource technology of seafood processing sludge[D]. Hangzhou: Zhejiang A & F University, 2018.
- [24] LIN Yan, LIAO Yanfen, YU Zhaosheng, et al. Co-pyrolysis kinetics of sewage sludge and oil shale thermal decomposition using TGA–FTIR analysis[J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 118: 345–352.
- [25] LIU Chenglong, LI Yunxiang, FAN Dekai, et al. In situ catalytic pyrolysis of oily sludge using coal gangue char to produce naphthalene-rich oil and hydrogen-rich gas[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 508: 160953.
- [26] LIU Chenglong, FAN Dekai, LIU Yang, et al. Production of aromatic-rich oil from marine oily sludge via in situ catalytic pyrolysis using coal gangue[J]. *Fuel*, 2024, 369: 131699.
- [27] ZHONG Siying, ZHANG Bo, LIU Chenhao, et al. Mechanism of synergistic effects and kinetics analysis in catalytic co-pyrolysis of water hyacinth and HDPE[J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 228: 113717.
- [28] 周宇, 彭文国, 张琦琦, 等. 煤矸石与生物质主要组分共热解特性研究 [J]. *矿业安全与环保*, 2025, 52(4): 164–173+179.
ZHOU Yu, PENG Wenguo, ZHANG Qiqi, et al. Study on co-pyrolysis characteristics of coal gangue and main components of biomass[J]. *Mining Safety & Environmental Protection*, 2025, 52(4): 164–173+179.
- [29] GUO Yanxia, YAN Kezhou, CUI Li, et al. Improved extraction of alumina from coal gangue by surface mechanically grinding modification[J]. *Powder Technology*, 2016, 302: 33–41.
- [30] HAO Riwa, LI Xueliang, XU Peijie, et al. Thermal activation and structural transformation mechanism of kaolinitic coal gangue from Jungar coalfield, Inner Mongolia, China[J]. *Applied Clay Science*, 2022, 223: 106508.
- [31] NIU Yonghong, HAN Shuang, HU Yuyang, et al. Non-isothermal and isothermal co-pyrolysis characteristics of coal gangue/coal slime and pine sawdust: Thermogravimetric analyzer and fixed bed pyrolysis reactor study[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 59: 1230–1243.
- [32] LIN Bingcheng, HUANG Qunxing, ALI M, et al. Continuous catalytic pyrolysis of oily sludge using U-shape reactor for producing saturates-enriched light oil[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37(3): 3101–3108.
- [33] CAO Jingpei, LI Liuyun, MORISHITA K, et al. Nitrogen transformations during fast pyrolysis of sewage sludge[J]. *Fuel*, 2013, 104: 1–6.
- [34] LIN Yan, LIAO Yanfen, YU Zhaosheng, et al. A study on co-pyrolysis of bagasse and sewage sludge using TG-FTIR and Py-GC/MS[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 151: 190–198.
- [35] LIN Bingcheng, WANG Jun, HUANG Qunxing, et al. Effects of potassium hydroxide on the catalytic pyrolysis of oily sludge for high-quality oil product[J]. *Fuel*, 2017, 200: 124–133.
- [36] NI Zhanshi, BI Haobo, JIANG Chunlong, et al. Research on the co-pyrolysis of coal gangue and coffee industry residue based on machine language: Interaction, kinetics, and thermodynamics[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 804: 150217.
- [37] QIU Bingbing, DUAN Feng. Synthesis of industrial solid wastes/biochar composites and their use for adsorption of phosphate: From surface properties to sorption mechanism[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 571: 86–93.
- [38] LI Shuaidan, CHEN Xueli, LIU Aibin, et al. Co-pyrolysis characteristic of biomass and bituminous coal[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 179: 414–420.
- [39] TANG Xiaojie, CHEN Zihong, LIU Jingyong, et al. Dynamic pyrolysis behaviors, products, and mechanisms of waste rubber and polyurethane bicycle tires[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123516.
- [40] KUMAR A, YAN Beibei, TAO Junyu, et al. Co-pyrolysis of de-oiled microalgal biomass residue and waste tires: Deeper insights from thermal kinetics, behaviors, drivers, bio-oils, bio-chars, and in situ evolved gases analyses[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137160.
- [41] NAQVI S R, TARIQ R, HAMEED Z, et al. Pyrolysis of high ash sewage sludge: Kinetics and thermodynamic analysis using Coats-Redfern method[J]. *Renewable Energy*, 2019, 131: 854–860.
- [42] 邹正康, 郭晓, 梁莎, 等. 市政污泥热化学转化技术研究进展 [J]. *能源环境保护*, 2023, 37(5): 110–120.
ZOU Zhengkang, GUO Xiao, LIANG Sha, et al. Research progress on thermochemical conversion technology of sewage sludge[J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(5): 110–120.
- [43] WANG Chengxin, BI Haobo, LIN Qizhao, et al. Co-pyrolysis of sewage sludge and rice husk by TG–FTIR–MS: Pyrolysis behavior, kinetics, and condensable/non-condensable gases characteristics[J]. *Renewable Energy*, 2020, 160: 1048–1066.
- [44] YANGALI P, CELAYA A M, GOLDFARB J L. Co-pyrolysis reaction rates and activation energies of West Virginia coal and cherry pit blends[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 108: 203–211.

- [45] 李京书, 张媛媛, 王兰慧, 等. 污泥热解生物炭中重金属与磷的转化行为研究进展 [J]. 能源环境保护, 2023, 37(2): 30–38.
LI Jingshu, ZHANG Yuanyuan, WANG Lanhui, et al. Review on transformation behavior of heavy metals and phosphorus in sewage sludge pyrolysis biochar[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(2): 30–38.
- [46] BATUER A, LONG Jisheng, DU Hailiang, et al. Multi-products oriented co-pyrolysis of papers, plastics, and textiles in MSW and the synergistic effects[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2022, 163: 105478.
- [47] MA Zhongqing, CHEN Dengyu, GU Jie, et al. Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA-FTIR and model-free integral methods[J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 89: 251–259.
- [48] PENG Xiaowei, MA Xiaoqian, LIN Yousheng, et al. Co-pyrolysis between microalgae and textile dyeing sludge by TG-FTIR: Kinetics and products[J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 100: 391–402.
- [49] HE Jingfeng, LIU Chengguo, YAO Yake. Flotation intensification of the coal slime using a new compound collector and the interaction mechanism between the reagent and coal surface[J]. *Powder Technology*, 2018, 325: 333–339.
- [50] YANG Xiaoyang, WANG Baofeng, SONG Xutao, et al. Co-hydrothermal carbonization of sewage sludge and coal slime with sulfuric acid for N, S doped hydrochar[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 354: 131615.
- [51] CAVALI M, SOCCOL C R, TAVARES D, et al. Effect of sequential acid-alkaline treatment on physical and chemical characteristics of lignin and cellulose from pine (Pinus spp.) residual sawdust[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 316: 123884.
- [52] CHENG Hongfei, YANG Jing, LIU Qinfu, et al. Thermogravimetric analysis-mass spectrometry (TG-MS) of selected Chinese kaolinites[J]. *Thermochimica Acta*, 2010, 507: 106–114.
- [53] CHENG Hongfei, YANG Jing, FROST R L, et al. Infrared transmission and emission spectroscopic study of selected Chinese palygorskites[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2011, 83(1): 518–524.
- [54] KAI Xingping, LI Rundong, YANG Tianhua, et al. Study on the co-pyrolysis of rice straw and high density polyethylene blends using TG-FTIR-MS[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 146: 20–33.
- [55] MILATO J V, FRANÇA R J, MARQUES M R C. Pyrolysis of oil sludge from the offshore petroleum industry: Influence of different mesoporous zeolites catalysts to obtain paraffinic products[J]. *Environmental Technology*, 2021, 42(7): 1013–1022.
- [56] HUANG Zhangjun, TANG Ziqi, TIAN Hong, et al. Investigation of the interaction and nitrogen conversion mechanism during lignin/phenylalanine co-pyrolysis[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2025, 118: 101885.
- [57] BI Haobo, NI Zhanshi, TIAN Junjian, et al. Influence of lignin on coal gangue pyrolysis and gas emission based on multi-lump parallel reaction model and principal component analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 820: 153083.
- [58] FAN Hongfu, LIU Yongjian, ZHANG Liying, et al. The study on composition changes of heavy oils during steam stimulation processes[J]. *Fuel*, 2002, 81(13): 1733–1738.
- [59] NIWAMANYA N, ZHANG Jinhong, GAO Chunxiao, et al. Catalytic pyrolysis behavior of heavy crude oil over acid-base composite catalysts[J]. *Fuel*, 2022, 328: 125285.
- [60] LIN Yousheng, XIAO Hanmin, CHEN Baiman, et al. Thermal behavior and general distributed activation energy model kinetics of Lignite-Chinese herb residues blends during co-pyrolysis[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 304: 122991.
- [61] DU Shilin, SHU Rui, GUO Feiqiang, et al. Porous coal char-based catalyst from coal gangue and lignite with high metal contents in the catalytic cracking of biomass tar[J]. *Energy*, 2022, 249: 123640.
- [62] MOUD P H, ANDERSSON K J, LANZA R, et al. Equilibrium potassium coverage and its effect on a Ni tar reforming catalyst in alkali- and sulfur-laden biomass gasification gases[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 190: 137–146.
- [63] CERVANTES-ARISTA J I, HERBERT-PUCHETA J E, SUÁREZ-TORIELLO V A, et al. Characterization of petcoke and derived oxygen-functionalized products accompanied by XRD, FT-MIR and SS-NMR[J]. *Fuel*, 2024, 357: 129969.
- [64] LI Bin, HUANG Huimin, XIE Xing, et al. Volatile-char interactions during biomass pyrolysis: Effects of AAEMs removal and KOH addition in char[J]. *Renewable Energy*, 2023, 219: 119459.
- [65] 尹凡, 曾德望, 邱宇, 等. 生物质热化学制氢技术研究进展 [J]. 能源环境保护, 2023, 37(1): 29–41.
YIN Fan, ZENG Dewang, QIU Yu, et al. Advances in biomass-based thermochemical hydrogen production technology[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(1): 29–41.
- [66] 李永峰, 王万绪, 杨效益. 煤矸石热活化及相变分析 [J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(9): 1258–1263+1269.
LI Yongfeng, WANG Wanxu, YANG Xiaoyi. Analysis of thermal activation and phase transformation of coal-gangue[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35(9): 1258–1263+1269.
- [67] XIONG Zirui, FAN Rong, DONG Lu, et al. Non-isothermal pyrolysis mechanisms of municipal sludge extracts: Experimental and ReaxFF molecular dynamic study[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2024, 112.